

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-255808
(43)Date of publication of application : 21.09.1999

(51)Int.Cl. C08B 37/00
B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/00

(21)Application number : 10-272003 (71)Applicant : SEIKO EPSON CORP
(22)Date of filing : 25.09.1998 (72)Inventor : WILLIAM MARRIT
OWATARI AKIO

(54) PIGMENT DISPERSED AQUEOUS INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pigment dispersed aq. ink compsn. giving reliable printing performance and esp. an image of excellent quality on an sheet of ordinary paper.

SOLUTION: An ink compsn. is prepared using a polyuronic acid derivative, which is formed by a covalent bond of a hydrophobic polymer to a reduced end of a polyuronic acid, as a pigment eispersant, and it is used as an ink compsn. for this compsn. The polyuronic acid mainly comprises a 1,4bounded polygalacturonic acid, a polyguluronic acid, or a polyiduronic acid, or their mixed polymers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2953466

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-255808

(43)公開日 平成11年(1999)9月21日

(51)Int.Cl.^a
 C 0 8 B 37/00
 B 4 1 J 2/01
 B 4 1 M 5/00
 C 0 9 D 11/00

識別記号

F I
 C 0 8 B 37/00 Z
 B 4 1 M 5/00 E
 C 0 9 D 11/00
 B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

審査請求 有 請求項の数23 O.L (全25頁)

(21)出願番号 特願平10-272003
 (22)出願日 平成10年(1998)9月25日
 (31)優先権主張番号 特願平9-261591
 (32)優先日 平9(1997)9月26日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)
 (31)優先権主張番号 特願平10-2444
 (32)優先日 平10(1998)1月8日
 (33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (72)発明者 ウィリアム、マリット
 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
 一エプソン株式会社内
 (72)発明者 大 渡 章 夫
 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ
 一エプソン株式会社内
 (74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 顔料分散水性インク組成物

(57)【要約】

【課題】 信頼性のある印刷性能が得られるとともに、
 とりわけ普通紙において品質の優れた画像が得られる顔
 料分散水性インク組成物の提供。

【解決手段】 ポリウロン酸の還元末端に疎水性ポリマーが共有結合されてなるポリウロン酸誘導体を顔料分散剤としてインク組成物を調製し、そのインク組成物を用いる。ポリウロン酸は、1, 4-結合ポリガラクトロン酸、ポリグルロン酸、もしくはポリイズロン酸、またはそれらの混合ポリマーを主成分とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】顔料分散水性インク組成物であって、

(a) 主要溶媒としての水と、

(b) 顔料と、

(c) ポリウロニ酸の還元末端に疎水性ポリマーが共有結合されてなるポリウロニ酸誘導体と、を含んでなる、インク組成物。

【請求項2】前記ポリウロニ酸が、1,4-結合ポリガラクトロン酸、ポリグルロン酸、もしくはポリイズロン酸、またはそれらの混合ポリマーを主成分とするものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】前記疎水性ポリマーが、スチレンまたはスチレン誘導体、ビニルビリジンまたはビニルビリジン誘導体、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエン、およびイソブレンからなる群から選択される少なくとも一種から製造されたホモポリマーまたはコポリマーである、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】前記疎水性ポリマーが、ポリ(ジアルキルシロキサン)を主成分とするものである、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項5】前記疎水性ポリマーが、ポリアミドである、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項6】前記ポリアミドが、ポリアミンのN-アシル化誘導体であって、ポリアミンのアミン官能基の50%以上が第一アミンまたは第二アミンである、請求項5に記載のインク組成物。

【請求項7】前記ポリアミドを与えるポリアミンが、直鎖ポリエチレンイミン、分岐鎖ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリ-N-アルキルアリルアミン、およびポリビニルアミンからなる群から選択されるものである、請求項6に記載のインク組成物。

【請求項8】前記ポリアミドのアシル基R-(CO)-が、 $C_nH_{(2n+1)}-(CO)-$ (式中、nは3以上である) ; フェニル-(CO)-; 置換フェニル-(CO)-; フェニル-C₆H₄-(CO)-; 置換フェニル-C₆H₄-(CO)-; フェニル-C₂H₄-(CO)-; および置換フェニル-C₂H₄-(CO)-からなる群から選択されるものである、請求項5~7のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】前記疎水性ポリマーが、疎水性ポリアミンである、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項10】前記疎水性ポリアミンが、水溶性ポリアミンのポリ-N-アルキル化誘導体である、請求項9に記載のインク組成物。

【請求項11】前記水溶性ポリアミンが、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリ(プロピレンイミン)デンドリマー、およびポリ(アミドアミン)デンドリマーからなる群から選択されるものである、請求項10に記載のインク組成物。

【請求項12】顔料0.1~10重量%と、ポリウロニ酸誘導体0.1~20重量%と、水性キャリア媒体70~99.8重量%とを含有してなる、請求項1~11のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項13】前記ポリウロニ酸部分の数平均分子量が700以上である、請求項1~12のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項14】前記疎水性ポリマー部分の数平均分子量が300以上である、請求項1~13のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項15】前記ポリウロニ酸部分が、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物、およびそれらの混合物からなる群から選択された中和剤で中和されたものである、請求項1~14のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項16】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1~15のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項17】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1~15のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項18】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1~15のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項19】請求項17または18に記録方法によって記録が行われた、記録物。

【請求項20】ポリウロニ酸の還元末端に疎水性ポリマーが共有結合されてなる、ポリウロニ酸誘導体。

【請求項21】前記ポリウロニ酸部分の数平均分子量が700以上である、請求項20に記載のポリウロニ酸誘導体。

【請求項22】前記疎水性ポリマー部分の数平均分子量が300以上である、請求項20または18に記載のポリウロニ酸誘導体。

【請求項23】請求項20~22のいずれか一項に記載のポリウロニ酸誘導体を含んでなる、分散剤。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明は、信頼性のある印刷が可能であり、かつ品質の優れた画像が得られる、インクジェットプリンターに好ましく用いられる顔料分散水性インク組成物に関する。

【0002】背景技術

インクジェット印刷は、プリンターがコンピュータにより発生するデジタル信号等のデジタル信号に応答してインク滴を生成する非インパクト印刷法である。インク滴は、紙や透明フィルム等の基材に付着する。インクジェットプリンターは、印字品質、低コスト、比較的静かな

50

動作、グラフィック形成能により、広く普及している。サーマル（バブルジット）および圧電ドロップ・オン・デマンドプリンターは、市場において特に成功し、オフィスおよび家庭でのパソコン用プリンターとして広く用いられてきている。

【0003】インクジェットプリンターに使用されるインクは、染料系インクまたは顔料系インクに分類できる。染料系インクは、種々の点において満足できるものであるが、一般的に耐光性、耐水性に劣ることがある。印刷物にはある程度の耐久性が期待されるので、染料系インクにより得た印刷画像が耐光性、耐水性において劣ることは問題となる。一方、顔料系インクは、耐光性および耐水性に優れる。したがって、耐久性が求められる印刷物においては、染料系インクよりも顔料系インクが一般的に好ましい。

【0004】インクジェット記録において主に次の三つの事柄が重要とされている。すなわち、(1)信頼性、(2)乾燥速度、および(3)印刷物品質である。信頼性は一般に以下の4つの基準で評価される。その第一は、インク滴重量が経時に変化せず、かつ良好な方向性が維持されることを内容とする、連続印刷条件における耐久性である。良好な方向性は、ノズルから吐出されたインク滴の角度のずれがノズル面に対して垂直から約±0.5°内であることを意味する。その第二は、ノズルが印刷の停止している間に閉塞しないことを内容とする、断続印刷条件下における耐久性である。その第三は、ノズルに対して限定された量の吸引操作を行うことにより、最初の印刷動作と変わらない印刷動作（インク滴重量および良好な方向性）を回復できることを内容とする、プリントヘッド内でのインクの長期保存耐久性である。そして、その第四は、2つの極端な温度条件下における保存、さらには極端な温度に繰り返しさらされたときに、長時間にわたりインクがその化学的および物理的安定性を保持することを内容とする、保存安定性である。

【0005】またさらに、インクの乾燥速度はプリンターの処理速度を決定する重要な因子である。ページプリンターでは、印刷された用紙上のインクは、次の用紙が接触する前に乾燥状態になければならない。もしインクが乾燥しないならば、汚れが生じる。

【0006】印刷物の品質は、一般に、(1)カラー特性、および(2)非カラー画像特性の2つの因子により定義される。インクのカラー特性は、光学濃度、および色相を決定する色座標により測定される。また、画像の精細度を決定する非カラー特性とは、解像度（単位面積当たりの液滴数）、1滴当たりの被覆面積、エッジの鋭さ若しくは鮮鋭度およびサテライト（印刷文字の周囲の漂遊液滴）若しくはヒゲ等のドット周囲の欠陥を意味する。

【0007】インクジェット記録において重要なこと

は、エッジが鋭く、または画像が鮮鋭で、かつできるだけヒゲと呼ばれるにじみの少ない印刷物を、「普通紙」において得ることができるかどうか、ということである。ここで「普通紙」とは、広範な多種多様な市販の紙、とりわけ静電コピーに用いられる紙を意味する。このような市販の紙は、インクジェットプリンターに適合された独特の構造、組成または狭い特性のものとはされていない。最近、普通紙に優れた印刷物品質を実現できるインクジェットプリンターが、益々求められている。

【0008】普通紙に良好な品質の印刷物を得られるよう、適切に構成された顔料系インクは、従来の顔料系インクや染料系インクよりも好ましい。インク滴が、インクジェット印刷により適用され、紙面に接触すると、インクが接触点から広がり、紙に浸透する。ほとんどの普通紙に存在するセルロース繊維は、毛管作用により、個々の繊維の長さ方向に沿って液体を吸い込む芯の役割りを果たす。

【0009】着色剤を溶剤に均一に溶解した染料系インクの場合、着色剤は広がり、浸透し、セルロース繊維の長さ方向に沿って、着色剤は溶剤と全く同じ程度に吸い込まれる。染料系インクを用いた場合、得られる着色ドットのエッジの明瞭性が悪くヒゲを伴うことがある。

【0010】着色剤を液体に均一に分散した顔料系インクの場合、着色剤の分散安定性が紙との接触により失われない限り、着色剤は広がり、浸透し、セルロース繊維の長さ方向に沿って、溶剤とほぼ同じ程度にまで吸い込まれる。通常の顔料系インクを用いた場合、得られる着色ドットのエッジの明瞭性が悪くヒゲを伴うことがある。これに対して、着色剤の分散安定性が紙との接触により失われてしまうように構成された顔料系インクでは、着色剤はひろがらず、浸透せず、すなわちセルロース繊維の長さ方向に沿って吸い込まれない。この種のインクでは、着色剤は溶剤から効果的に分離する。その結果、エッジの境界が鮮明で、ヒゲは無視できる程度の着色ドットが得られる。

【0011】水に顔料を分散させる分散剤は当業者に周知であり、塗料等の被膜を種々の基材に適用するのに使用してきた。安定な顔料の分散は、立体構造的な安定化のみによるか、または立体構造的な安定化とイオン安定化との両方の組み合わせにより安定性を付与する顔料分散剤を用いることにより得られる。

【0012】立体構造的な安定化のみを付与するポリマー分散剤としては、例えば、非イオン性水溶性ポリマーに属するものであって、ポリビニルアルコール、セルロース樹脂、エチレンオキシド変性フェノールおよびエチレンオキシド／プロピレンオキシドポリマーなどが挙げられる。このようなポリマーを含有する顔料分散体は紙と接触しても分散安定性を失わない。従って、エッジの明瞭性が悪く、ヒゲの生じた印刷画像が得られることがある。

【0013】立体構造的な安定化とイオン安定化との両方を付与するポリマー分散剤としては、例えば、中和したアクリル酸、マレイン酸またはビニルスルホン酸のモノマーから構成されたものが挙げられる。適切に構成されたこの種のポリマー分散剤を含有する顔料分散体は、紙と接触すると分散安定性を失い、エッジ境界が鮮明でヒゲが無視できる印刷画像が得られる。紙と接触したときに、この種のポリマー分散体が分散安定性を失う機構を、以下に説明する。

【0014】この種のポリマーは、部分的または完全に中和した酸官能基を有し、アニオニ性高分子電解質として分類できる。典型的に、アニオニ性高分子電解質は、マグネシウム、カルシウム、およびアルミニウム等の多価カチオンと結合する。多価カチオンが結合する強度および感度は、線電荷密度と高分子電解質の構造に依存する。部分的または完全に中和した酸官能基を有するポリマーを含有する適切に構成された顔料分散体では、ポリマーは、一般に普通紙の表面に存在する多価カチオンに結合する。もし多価カチオンの結合が十分であるならば、分散剤のアニオニ電荷密度が部分的または完全に中和される。電荷の中和により、イオン安定化が失われるとともに、着色剤の分散安定性がなくなる。上記したように、着色剤の分散安定性がなくなると、着色剤が溶剂から分離する。その結果、ヒゲの無い、エッジの境界が鮮明な印刷画像が得られることとなる。

【0015】高分子電解質に多価カチオンが結合する強度および感度は、高分子電解質の線電荷密度および構造に依存する。一般的に、高分子電解質の線電荷密度が大きいほど、高分子電解質と多価カチオンとの間の結合相互作用が大きい。中和した酸官能基が隣接モノマー単位上有するポリマーの線電荷密度は、中和した酸官能基が非イオニ性モノマー単位をはさんで点在するモノマー単位上有するポリマーよりも大きい。例えば、ポリアクリル酸の線電荷密度は、アクリル酸とステレンとのランダムポリマーよりも大きい。高分子電解質の構造も、また、多価カチオンが結合する強度と感度に影響を及ぼす。もし、高分子電解質上の結合部位が多価カチオンのイオン半径に最適に整合する形状および配位環境を有するならば、高分子電解質と多価カチオンとの間の結合相互作用は、特別の構造上の特徴を有しない類似の高分子電解質よりも大きい。 Ca^{2+} （イオン半径：1.14 オングストローム；六配位）について最適である結合部位は、 Mg^{2+} （イオン半径：0.86 オングストローム；六配位）に対しては必ずしも最適ではないことは明らかである。一方で、 Ca^{2+} （イオン半径：1.14 オングストローム；六配位）について最適である結合部位は、一価 Na^+ （イオン半径：1.16 オングストローム；六配位）によく結合することは容易に理解される。

【0016】しかしながら、親水性である中和されたアクリル酸、マレイン酸、またはビニルスルホン酸のモノ

マーのみから構成されているポリマー分散剤は、安定な顔料分散体を生じない。その理由は、親水性官能基が通常の顔料の表面に十分に付着しないからである。安定な顔料分散体を得ることができるのは、ポリマー分散剤も顔料の表面に吸着しかつ付着する一つ以上の疎水性部分を含有する場合のみである。従って、立体構造的な安定化とイオン安定化との両方を付与するポリマー分散剤は、疎水性部分と親水性部分との両方を含有しなければならない。

【0017】米国特許第4,597,794号には、顔料を、親水性に中和されたカルボン酸官能基と顔料表面に付着する疎水性芳香族環官能基とを有するランダムポリマーを用いて分散した、インクジェットプリンター用水性インク分散液が記載されている。このポリマーはランダムコポリマーであるので、線電荷密度は低く、典型的な普通紙の表面上の多価カチオンに対する感度は低いと思われる。

【0018】米国特許第5,085,698号には、顔料をABまたはBABブロックコポリマーを用いて分散した、インクジェットプリンター用水性インク分散液が記載されている。このブロックコポリマーの部分Aは、アクリル酸エステルまたはアクリル酸アミドの疎水性水不溶性ホモポリマーまたはコポリマーである。また、このブロックコポリマーの部分Bは、アクリル酸、アクリル酸アミドまたはエステルのアルコール部が親水性を有するアクリル酸エステルの親水性水溶性ホモポリマーまたはコポリマーである。アクリル酸を有する部分Bを有するブロックコポリマーでは、酸官能基は、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物およびそれらの混合物からなる群から選択される中和剤で中和される。この公報に記載されている実施例および比較例は、独立した疎水性部分と親水性部分とを有するABまたはBABブロックコポリマー顔料分散体を用いて配合されたインクが、疎水性モノマーと親水性モノマーとのランダムコポリマーを用いて配合されたインクよりも、印字性能において優れることを示している。さらに、ブロックコポリマーが疎水性部分B上に高線電荷密度を有することから、上記したランダムコポリマーよりも、一般的な普通紙の表面上の多価カチオンに対し感度がよいと思われる。しかし、親水性部分Bは高線電荷密度を有しているが、多価カチオンへの結合に有利に働く特別な構造上の特徴を有していない。

【0019】
【発明の概要】本発明者は、今般、新規なポリウロニ酸誘導体が顔料分散剤として優れ、かつこの誘導体を含んだインク組成物によれば良好な画像が実現できるとの知見を得た。

【0020】従って、本発明は、信頼性のある印刷性能が得られるとともに、とりわけ普通紙において品質の優れた画像が得られる顔料分散水性インク組成物の提供を

50

その目的としている。

【0021】また本発明は、新規なポリウロン酸誘導体およびそれを含んでなる分散剤の提供をその目的としている。

【0022】そして、本発明による顔料分散水性インク組成物は、主要溶媒としての水と、顔料と、ポリウロン酸の還元末端に疎水性ポリマーが共有結合されてなるポリウロン酸誘導体と、を含んでなる。

【0023】

【発明の具体的説明】 インク組成物

本発明によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0024】ポリウロン酸誘導体

本発明によるインク組成物に含まれるポリウロン酸誘導体は、ポリウロン酸部分と、そのポリウロン酸部分の還元末端に共有結合された疎水性ポリマーとからなる。

【0025】このポリウロン酸誘導体は、本発明によるインク組成物中において、顔料を良好に分散させる機能を担っているものと考えられる。このポリウロン酸誘導体の添加によって、本発明によるインク組成物は良好な印字特性を有し、かつ高品質の印刷画像を実現する。その理由は定かではないが、このポリウロン酸誘導体は疎水性部分と親水性部分を合わせ持つものであり、従来知られたこの二つの部分を有するタイプの分散剤と同様の機序ではあるが、より改善された機序によって顔料を安定に分散させ、かつヒゲのない良好なドットを形成可能としているためであると予想される。より具体的には、まず、疎水性ポリマー部分が顔料表面に吸着し、顔料粒子を水性溶媒中に良好に分散させる。また、ポリウロン酸誘導体のポリウロン酸部分は、多価カチオンとの結合に適した構造を有していると思われる。すなわち、ポリウロン酸の鎖コンフォーメーションはパックル形状をしており、カルボキシル基とヒドロキシ基とが並んだポケットが形成される。このポケットがカルシウムなどの二価のイオンに適合するサイズであることが明らかとなつた。よって、普通紙上に存在している多価カチオンと結合し、インク組成物の分散状態が破壊され、着色剤が広がらないため、ヒゲのない良好なドットが形成されるものと考えられる。以上の理論はあくまで予想であって、本発明はこの理論に拘束されるものではない。

【0026】なお、本発明において用いられるポリウロン酸誘導体は新規であり、従って、本発明の別の態様によれば、新規なポリウロン酸誘導体およびそれを含んでなる分散剤が提供される。

【0027】本発明によるインク組成物におけるこのポリウロン酸誘導体の添加量は、本発明の効果が得られる

範囲で適宜決定されてよいが、約0.1～30重量%程度が好ましく、より好ましくは0.1～20重量%である。

【0028】ポリウロン酸部分

ポリウロン酸は、1,4-結合ポリガラクトロン酸、ポリグルロン酸、ポリイズロン酸またはそれらの混合物を主成分とする。ポリウロン酸は、天然物質から得ることができ、非ウロン酸糖類を含有することがある。本発明に使用されるポリウロン酸のウロン酸含量は、80重量%を超えるのが好ましい。より好ましくは、85重量%を超え、最も好ましくは、90重量%を超える。

【0029】ポリガラクトロン酸は、レモン、ライム、グレープフルーツ、オレンジ、マンゴ、リンゴ、サンフランソーラーおよびサトウダイコン等の果実から得られる天然ヒドロコロイドであるベクチンの加水分解および脱エステル化により得ることができる。ポリグルロン酸は、ジャイアントケルプ (*Macrocystis pyrifera*)、ホーステールケルプ (*Laminaria digitata*) およびシュガーケルプ (*Laminaria saccharina*) 等の海草から得られる天然多糖であるアルギン酸を部分加水分解した後、選択沈殿させることにより得ることができる。ポリイズロン酸は、種々の動物多糖類の加水分解により得ることができる。

【0030】本発明において使用されるポリウロン酸の数平均分子量は、約700～10,000である。より好ましくは約700～約7000である。

【0031】疎水性ポリマー部分

本発明の好ましい態様によれば、本発明において疎水性ポリマーは、好ましくは四つの態様に分けることができる。

【0032】本発明の第一の態様においては、疎水性ポリマー部分は、スチレンまたはスチレン誘導体、ビニルビリジンまたはビニルビリジン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエンおよびイソブレンからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーから調製されるホモポリマーまたはコポリマーである。モノマーは適宜選択されてよいが、その例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、3-ニトロスチレン、3-フルオロスチレン、4-フルオロスチレン、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチル-ヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-トリメチルシリコキシエチルメタクリ

40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50

ート、グリシジルメタクリレート、 α -トリルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブロビルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチル-ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-トリメチルシリコキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、 α -トリルアクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ブタジエンおよびイソブレンが挙げられる。

【0033】本発明の第一の態様における疎水性ポリマーは、通常のアニオン重合法を用いて調製できる。アニオン重合は「リビング」高分子カルバニオンを使用することから、酸素、湿気および他の不純物に関して厳しい条件を重合反応中維持しなければならない。したがって、溶媒およびモノマーは重合前に厳密に精製しなければならない。

【0034】通常のアニオン重合法を用いて調製した疎水性ポリマーは、分子量分布が極めて狭い。ポリマーの重量平均分子量を数平均分子量で割った分散度を表したとき、典型的なポリマーの分散度は、1.5未満であり、一般的には1.0~1.3の範囲である。ポリマーの重量平均分子量と数平均分子量の両方とも、既知分子量のポリマー標準を用いて校正したカラムを用いて、サイズクロマトグラフィーから得ることができる。

【0035】アニオン重合についての技術分野において周知のように、多数の求電子剤が「リビング」高分子カルバニオンと反応して官能基末端ポリマーを生じさせる。疎水性高分子部分をポリウロン酸の還元末端への共有結合のためには、このような官能基末端ポリマーが望ましい。カルボキシ末端、ヒドロキシ末端およびアミノ末端ポリマーが、常法により容易に調製できる。

【0036】本発明の第二の態様においては、疎水性ポリマー部分は、ポリ(ジアルキルシリコサン)を主成分とする疎水性ポリマーとされてもよい。ポリ(ジアルキルシリコサン)の好ましい例としては、ポリ(ジメチルシリコサン)が挙げられる。

【0037】本発明の第三の実施態様において、疎水性ポリマー部分は、ポリアミドである。本発明の好ましい態様によれば、このポリアミド疎水性ポリマー部分は、ポリアミンのN-アシル化誘導体であって、ポリアミンのアミン官能基の50%以上が第一アミンまたは第二アミンであるものが好ましい。

【0038】本発明の好ましい態様によれば、ポリアミドを誘導するポリアミンは、好ましくは、直鎖ポリエチレンイミン、分岐鎖ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリ-N-アルキルアリルアミン、およびポリビニルアミンからなるポリアミン群から選択される。

【0039】また、ポリアミドのアシル基R-(CO)

10
-は、好ましくは以下のアシル基から選択される少なくとも一種を含んでなる：すなわち、 $C_nH_{2n+1}-$ (CO)- (式中、nは3以上であり、好ましくは3以上19以下である)；フェニル-(CO)-；置換フェニル-(CO)-；フェニル-CH₂- (CO)-；フェニル-C₆H₄- (CO)-；および置換フェニル-C₆H₄- (CO)-から選択されるのが好ましい。アシル基CH₃- (CO)-およびC₂H₅- (CO)-でN-アシル化されたポリアミンは、疎水性ではなく、水に溶解する。従って、上記アシル基C_nH_{2n+1}- (CO)- (式中、nは3以上である)によりN-アシル化されたポリアミンは、疎水性である。同様に、アリール基を含有するアシル基でN-アシル化されたポリアミンは疎水性である。

【0040】本発明の第四の態様において、疎水性ポリマー部分は、疎水性ポリアミンである。本発明の好ましい態様によれば、この疎水性ポリアミンポリマー部分は、水溶性ポリアミンのポリ-N-アルキル化誘導体である。さらに本発明の好ましい態様によれば、疎水性ポリ-N-アルキル化ポリアミンを誘導する水溶性ポリアミンは、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリ(プロピレンイミン)、デンドリマー、およびポリ(アミドアミン)デンドリマーからなる水溶性ポリアミン群から選択されるものであることが好ましい。

【0041】水溶性ポリアミンのポリ-N-アルキル化誘導体のアルキル基は、一般式-CH₂X₁X₂で表される。ここで、基X₁は、水素原子、アルキル、置換アルキル、アリール、または置換アリールを表し、基X₂は、水素原子、アルキル、置換アルキル、アリール、または置換アリールを表す。X₁およびX₂の選択は、ポリウロン酸の還元末端に共有結合されるポリアミンを考慮してなされる。例えば、低分子量の分岐鎖状ポリエチレンイミンであるトリス(2-アミノエチル)アミン(H₂NCH₂CH₂)₃N)を生成する場合、X₁およびX₂の選択は、疎水性ポリマー部分の分子量が300以上となるように行われることが好ましい。すなわち、完全にアルキル化されたトリス(2-アミノエチル)アミン体は、X₁およびX₂が同一であり、X₁およびX₂がそれぞれ炭素数3以上の基を表すことで、分子量が300以上の疎水性ポリマー部分が得られる。同様に、部分的にアルキル化されたトリス(2-アミノエチル)アミン体は、X₁が水素原子であり、X₂が炭素数4以上の基を表すことで、分子量が300以上の疎水性ポリマー部分が得られる。また、分子量300以上の高分子量の水溶性ポリアミンの場合には、X₁およびX₂の選択には炭素数は特に限定されない。水溶性ポリアミンの選択に加えて、X₁およびX₂の選択はポリウロン酸の分子量も考慮してなされる。疎水性ポリマーの疎水性が大きな場合、水溶性ポリウロン酸誘導体を得るために、ポリウロン

酸の分子量も大きくなければならないからである。

【0042】共有結合水溶性ポリアミンのN-アルキル化度は、水溶性ポリアミン上の総アミン官能の10%超であることが好ましく、より好ましくは20%超であり、さらに好ましくは30%超である。

【0043】本発明の好ましい態様によれば、本発明において疎水性ポリマーの数平均分子量は、15,000以下が好ましく、より好ましくは10,000以下である。また、本発明において疎水性ポリマーの数平均分子量は300以上であるのが好ましく、より好ましくは400~5000である。

【0044】ポリウロニ酸誘導体の製造

上記したように、米国特許第5,085,698号には、疎水性(A)部分と親水性(B)部分を有するABまたはBABブロックコポリマーからなる顔料分散剤の利用が、ランダムコポリマーと比較した場合に有利であることが明瞭に示されている。一種類の疎水性ポリマーをポリウロニ酸の一方の末端へ共有結合させることにより、米国特許第5,085,698号の分類によりABブロックコポリマーとして分類できるポリウロニ酸誘導体が得られる。また、二種類の疎水性ポリマーをポリウロニ酸の両末端へ共有結合させることにより、同様にBABブロックコポリマーとして分類できるポリウロニ酸誘導体が得られる。数種の疎水性ポリマーをポリウロニ酸上の多官能基へ多共有結合させることにより、上記特許の分類では分類できないポリウロニ酸誘導体が得られる。本発明において利用される、一種の疎水性ポリマーがポリウロニ酸の一方の末端へ有結合された構造を有するポリウロニ酸誘導体は、以下に説明する方法によって好ましく製造することができる。

【0045】上に記載したポリウロニ酸は、疎水性ポリマーを化学的に結合可能な数個の官能基を有している。すなわち、ヒドロキシ基(ウロニ酸1個当たり2個であるが、但しポリウロニ酸の非還元末端については、3個である)、カルボキシ基(ウロニ酸1個当たり1個)、およびポリウロニ酸の還元末端上の末端アルデヒド基を有している。ここで、疎水性ポリマーのヒドロキシル基またはカルボキシ基への結合は、ポリウロニ酸の多価カチオンへの結合に悪影響を及ぼすことが予想される。これを支持するものとし、Schweigerは、ポリウロニ酸のヒドロキシル基を部分アセチル化すると、ポリウロニ酸とカルシウムイオンとのゲル形成能力が減少することを明らかにしている(J.Org.Chem., Vol.27, 1789, 1962, and Vol.27, 2973, 1964)。カルボキシ基が多価カチオンの結合にとって必須であるので、疎水性ポリマーのカルボキシ基への結合により、この結合能力が消失してしまうことは明らかである。これを支持するものとして、KohnおよびFurdaは、ポリガラクツロン酸のカルボキシ基のエステル化度が増加すると、ポリガラクツロン酸カルシウムの安定定数が減少することを明らかにしている(Co-

11.Czech.Chem.Commun., Vol.32, 4470, 1967)。

【0046】従って、疎水性ポリマーを結合させてよい唯一の官能基は末端アルデヒド基である。よって、1種の疎水性ポリマーを末端アルデヒドまたは末端アルデヒドの誘導体へ共有結合させることにより、本発明において用いられるポリウロニ酸誘導体を製造する。アルデヒド基はポリウロニ酸の還元末端上に存在するので、疎水性ポリマーの共有結合は、ポリウロニ酸部分と普通紙の表面に存在する多価カチオンとの間の結合相互作用を辿るものではない。

【0047】疎水性ポリマーをポリウロニ酸の末端アルデヒドまたはその誘導体に共有結合させるのに数多くの方法が有効であるが、本発明において好ましい方法は、アミノ末端疎水性ポリマーおよび未変性ポリウロニ酸を用いた還元的アミノ化である。ポリウロニ酸等の多糖に関して周知のように、還元末端上のアルデヒド基は、主に環状ヘミアセタールとして溶液中に存在する。具体的には、ポリウロニ酸については、還元末端は、「ビラノース」と呼ばれる6員環状ヘミアセタールとして存在する。第一アミンまたは第二アミンを用いた還元的アミノ化により、ビラノース環構造の開環およびそれによる破壊が生じる。末端位置での一つのポリウロニ酸単位が破壊しても、ポリウロニ酸部分と多価カチオンとの間の結合相互作用に顕著な悪影響があるとは思われない。

【0048】第一アミン末端疎水性ポリマーを用いた還元的アミノ化により、第二アミンが得られる。同様に、第二アミン末端疎水性ポリマーを用いた還元的アミノ化により、第三アミンが得られる。可能性のある両方のアミン生成物は、化学的に強健であり、加水分解に対して安定である。したがって、還元的アミノ化により調製された顔料分散剤を含有するインクは、化学的に安定であると思われる。

【0049】還元的アミノ化は、水素化ホウ素の塩またはシアノ水素化ホウ素の塩を用いて、水溶液またはアルコール性水溶液中で実施するのが好ましい。典型的に使用される水素化ホウ素の塩には、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムおよび水素化ホウ素テトラブチルアンモニウムなどがある。典型的に使用されるシアノ水素化ホウ素の塩には、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、シアノ水素化ホウ素カリウム、シアノ水素化ホウ素リチウムおよびシアノ水素化ホウ素テトラブチルアンモニウムなどがある。水素化ホウ素の塩は、約7を超えるpH値で使用するのが好ましい。シアノ水素化ホウ素またはシアノ水素化ホウ素の塩は、約3の低いpHで使用できる。水素化ホウ素またはシアノ水素化ホウ素の塩は極めて選択性があり、ポリウロニ酸に存在するいずれのカルボキシ基も還元しない。使用できる還元的アミノ化でもっと選択性が低い試薬には、水素および触媒、亜鉛および塩化水素酸、ベンタカルボニル鉄およびアルコール性水酸化カリ

ウム、およびギ酸がある。

【0050】本発明の第三の態様によるポリウロン酸誘導体は、まず、疎水性ポリマー部分としてのポリアミドを先に得て、そのポリアミドを、上記のように、ポリウロン酸の還元末端に結合させて得ることができる。しかしながら、本発明の好ましい態様によれば、まずポリアミンをそのアミン官能の一つを介してポリウロン酸の還元末端に結合させ、その後、ポリアミン部分の複数のアミン官能基を選択的にN-アシル化することによって製造されるのが好ましい。より具体的には、ポリウロン酸の還元末端に共有結合されたポリアミン上有する複数アミン官能基を、有機酸ハロゲン化物または有機酸無水物等のアシル化試薬を用いて選択的にN-アシル化するのが好ましい。この工程でN-アシル化された第一アミンは第一アミドを、N-アシル化された第二アミンは第二アミドを生じる。第三アミンはアシル化されない。

【0051】ポリアミン部分のアミン官能がアミドに転化され(N-アシル化)、かつポリウロン酸部分のヒドロキシル基がエステルに転化される(O-アシル化)ような、共有結合ポリアミン部分を有するポリウロン酸の非選択的アシル化は避けなければならない。ポリウロン酸のヒドロキシル基の部分アセチルアシル化は、カルシウムイオンとのゲル形成能力を減少させると思われる。すなわち、非選択的にアシル化された共有結合ポリアミン部分を有するポリウロン酸は、多価カチオン結合に対して高親和性を有しない。したがって、このような非選択的アシル化分散剤を含有する顔料分散水性インク組成物により、優れた品質の印刷画像を得ることは期待できない。

【0052】ヒドロキシル基の存在下でのアミン官能の選択的N-アシル化方法は既にいくつか報告されている。例えば、Katsutoshi Inoue等(Adv. Chitin Science, Vol.1, 271, 1996)は、一モノマー単位当たり一つの第一アミンと二つのヒドロキシル基を含有する甲殻類の外殻から得られる天然高分子であるキトサンを、ビリジン中で無水ジエチレントリアミン五酢酸を用いて選択的にN-アシル化している(65°C; 24時間)。この反応は、無水ジエチレントリアミン五酢酸の代わりに他の無水有機酸を用いることができる一般的なものである。Gunda I. Georg等(Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, Vol.4, 335, 1994)は、一つの第一アミンと三つのヒドロキシル基とを含有する複合ジテルベンであるN-デベンゾイルタキソールを、pH緩衝剤として重炭酸ナトリウムを用いてSchotten-Bau mann条件下で種々の有機酸塩化物により選択的にN-アシル化している。これらの二つの方法ともに、本発明における共有結合ポリアミン部分を有するポリウロン酸を選択的にN-アシル化するのに好ましく使用できる。

【0053】市販されておりかつ本発明において好まし

く用いることのできる有機酸ハロゲン化物型アシル化試薬としては、塩化ブチリル、塩化イソブチリル、塩化パレリル、塩化イソバレリル、塩化トリメチルアセチル、塩化ヘキサノイル、塩化tert-ブチルアセチル、塩化ヘプタノイル、塩化オクタノイル、塩化2-エチルヘキサノイル、塩化ノナノイル、塩化デカノイル、塩化ウンデカノイル、塩化ラウロイル、塩化ミリストイル、塩化バルミトイル、塩化ステアロイル、塩化ベンゾイル、塩化フェニルアセチル、塩化o-トルオイル、塩化m-トルオイル、塩化p-トルオイル、塩化4-エチルベンゾイル、塩化ヒドロシンナモイル、塩化4-プロピルベンゾイル、塩化4-ブチルベンゾイル、塩化tert-ブチルベンゾイル、塩化4-ベンチルベンゾイル、塩化4-ヘキシルベンゾイル、塩化4-ヘプチルベンゾイル等があげられる。また、市販されておりかつ本発明において好ましく用いることのできる無水有機酸型アシル化試薬としては、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水トリメチル酢酸、無水ヘキサン酸、無水ヘプタン酸、無水デカン酸、無水安息香酸が挙げられる。

- 10 【0054】本発明の第三の態様において、上記した直鎖ポリエチレンイミンは、Takeo Saegusa等(Macromolecules, Vol.5, 4470, 1972)に記載されているようなポリ(N-アシル)アルケレンイミンの加水分解により調製されたものである。種々の分子量の分岐鎖ポリエチレンイミンが、BASFおよび日本触媒から市販されている。種々の分子量のポリアリルアミンおよびポリ(N-アルキル)アリルアミンが、日東紡績から市販されている。種々の分子量のポリビニルアミンが、三菱化成から市販されている。
- 20 【0055】本発明の第四の態様によるポリウロン酸誘導体は、第三の態様によるポリウロン酸誘導体と同様に、まず、疎水性ポリマー部分としてのポリアミンを先に得て、このポリアミンを、上記のように、ポリウロン酸の還元末端に結合させて得ることができる。しかしながら、本発明の好ましい態様によれば、まずポリアミンをそのアミン官能の一つを介してポリウロン酸の還元末端に結合させ、その後、ポリアミン部分の複数のアミン官能基を選択的にN-アルキル化することによって製造されるのが好ましい。N-アルキル化は、具体的には、40 アルキル基源としてアルデヒドおよび/またはケトンを用いて行う還元的アミノ化により、共有結合したポリアミン部分の多アミン基を選択的にN-アルキル化する。ここで、還元的アミノ化は、上記したように、ホウ素化物塩またはシアノ水素化ホウ素物塩を用いて実施するのが都合がよい。また、過剰のアルデヒドを使用する場合には、共有結合した水溶性ポリアミン部分上の第一アミンおよび第二アミン官能の還元的アミノ化により、第三アミン官能が得られる。過剰のケトンを使用する場合には、共有結合した水溶性ポリアミン部分上の第一アミンおよび第二アミン官能の還元的アミノ化により、それぞ

れ第二アミン官能および第三アミン官能が得られる。

【0056】本発明の第四の態様において、上記したように、種々の分子量を有する分岐鎖ポリエチレンイミンは、BASFおよび日本触媒から市販されている。ポリアリルアミンは、日東紡績から市販されており、ポリビニルアミンは、三菱化成から市販されている。ポリ(ブロビレンイミン)デンドリマーは、DSM Fine Chemicalsから市販されている。ポリ(アミドアミン)デンドリマーは、Aldrich Chemical Company, Inc. からStarburst (商標) デンドリマーの商品名で購入できる。

【0057】上記のように、本発明の第三および第四の態様において、ポリアミンをアミン官能を介してポリウロン酸の還元性末端に共有結合させる。この際、この共有結合は上記した還元的アミノ化により容易に達成される。ポリアミン一つ当たり一つのポリウロン酸の共有結合が生じ、ポリアミン一つ当たり複数のポリウロン酸の共有結合が生じないために、還元的アミノ化において、ポリウロン酸に対して過剰のポリアミンを使用することが好ましい。還元的アミノ化反応におけるポリアミンのポリウロン酸に対する化学量論比は、約2:1を超えることが好ましい。ほとんどの線状および分岐鎖ポリアミンの場合、ポリウロン酸に対する共有結合を生じるいくつかの化学的に異なるアミン官能がある。どのアミン官能が還元的アミノ化反応によりポリウロン酸に選択的に結合するかは、pHを変化させることによりある程度制御することが可能である。しかし、構造の異なる結合アミンの混合物が得られることが一般的である。単一のアミン官能を有するデンドリマーポリアミンの場合、そのアミン官能の一つを介したポリアミンの共有結合により、ポリウロン酸の多分散性を無視すれば、单一化合物が得られることになる。

【0058】一つの疎水性ポリマーをポリウロン酸の還元末端へ単共有結合させる還元的アミノ化以外の合成法によっても、本発明において用いられるポリウロン酸誘導体を製造することが可能である。

【0059】例えば、末端フェニルヒドラジン基で官能化した疎水性ポリマーは、水溶液またはアルコール性水溶液中で末端アルデヒドと選択的に反応してフェニルヒドラゾン誘導体を生成すると思われる。また、グリコ複合体の合成およびスクリーニングに使用されてきた手法もポリウロン酸に適用できる。よって、次のような方法によって、本発明において用いられるポリウロン酸誘導体を製造することができる。まず、その第一工程において、多糖を飽和炭酸アンモニウム水溶液に添加した溶液を数日間攪拌することにより、還元末端のヘミアセタールをグリコシルアミン誘導体に転化する。この反応は、イオン化した多糖について良好に進行する。そして、第二工程において、大過剰のホモ二官能試薬、ジスクシンイミジルスペレート (DSS) を用いて、グリコシルア

ミン誘導体を、選択的にアミド化する。この誘導化の結果、一つのN-ヒドロキシスクシンイミジルエステルがそのまま残り、さらに誘導化できる。そして、第三工程では、DSS変性グリコシルアミン誘導体を、アミン官能化疎水性ポリマーを用いて選択的にアミド化する。最終的に、8炭素スペーサ基により、一つの疎水性ポリマーが多糖の還元末端に単共有結合することとなる。

【0060】顔料

本発明において用いられる顔料は、有機または無機顔料のいずれかまたはその混合物であつてよい。本明細書で使用される用語「顔料」は、不溶性顔料を意味する。

【0061】顔料粒子は、顔料分散インクがインクジェット印刷装置、とりわけ直徑が典型的に10~50 μmである吐出ノズルを通って自由に流れるに十分な程度に小さいものであることが望ましい。顔料の粒径は、好ましくは10 μm以下、より好ましくは1.0 μm以下である。

【0062】選択された顔料は、乾燥または未乾燥の形態で使用できる。通常、顔料は、水性媒体中で製造され、この顔料は水湿润プレスケーキとして得られる。このプレスケーキの形態では、顔料は、乾燥形態である程度には凝集しない。未乾燥プレスケーキの形態での顔料は、インクの製造工程において乾燥顔料ほどの解凝聚を必要としない。

【0063】本発明において利用可能な顔料としては、以下のものなどが挙げられる：シムラーファーストイエローGF (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー12)、シムラーファーストイエローGFR (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I.

30 ピグメントイエロー13)、シムラーファーストイエロー-5GF (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー14)、Irgalite Yellow CG (Ciba-Geigy社製；C. I. ピグメントイエロー16)、シムラーファーストイエロー-HGF (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー17)、シムラーファーストイエロー-4117 (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー-73)、シムラーファーストイエロー-4191N (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー-74)、シムラーファーストイエロー-4181 (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー-83)、Chromophthal Yellow 3G (Ciba-Geigy社製；C. I. ピグメントイエロー-93)、Chromophthal Yellow GR (Ciba-Geigy社製；C. I. ピグメントイエロー-95)、シムラーファーストイエロー-4186 (大日本インキ化学工業株式会社製；C. I. ピグメントイエロー-97)、Hansa Brilliant Yellow 10G X (Hoechst Celanese社製；C. I.

ビグメントイエロー98)、Permanent Yellow G 3R-01 (Hoechst Celanese社製; C. I. ビグメントイエロー114)、Chromophthal Yellow 8G (Ciba-Geigy社製; C. I. ビグメントイエロー128)、Irgazin Yellow 5GT (Ciba-Geigy社製; C. I. ビグメントイエロー129)、Hostaperm Yellow H 4G (Hoechst Celanese社製; C. I. ビグメントイエロー151)、シムラーファーストイエロー4192 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントイエロー154)、Hostaperm Orange GR (Hoechst Celanese社製; C. I. ビグメントオレンジ43)、Paliongen Orange (BASF社製; C. I. ビグメントオレンジ51)、シムラーブリリアントカーミン (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントレッド57:1)、ファーストゲンスーパーマゼンタ (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントレッド122)、Paliongen Red L 3870 (BASF社製; C. I. ビグメントレッド123)、Hostaperm Scarlet GO (Hoechst Celanese社製; C. I. ビグメントレッド168)、Permanent Rubine F 6B (Hoechst Celanese社製; C. I. ビグメントレッド184)、Monastral Magenta (Ciba-Geigy社製; C. I. ビグメントレッド202)、Monastral Scarlet (Ciba-Geigy社製; C. I. ビグメントレッド207)、ファーストゲンブルーGP-100 (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントブルー15:2)、ファーストゲンブルーGNP-R (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントブルー15:3)、ファーストゲンブルーGNP-S (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントブルー15:4)、Micracet Blue R (Ciba-Geigy社製; C. I. ビグメントブルー60)、ファーストゲングリーンS (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントグリーン7)、ファーストゲングリーン2YK (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントグリーン36)、ファーストゲンスーパーレッド (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントバイオレット19)、ファーストゲンスーパーバイオレット (大日本インキ化学工業株式会社製; C. I. ビグメントバイオレット23)、Monastral Maroon RT-229-D (Ciba-Geigy社製; C. I. ビグメントバイオレット42)、Raven 1170 (Columbian Chemicals社製C. I. ビグメントブラック7)、スペシャルブラック4A

(Degussa社製; C. I. ビグメントブラック7)、FW18 (Degussa社製; C. I. ビグメントブラック7)、およびカラーブラックS 160 (Degussa社製; C. I. ビグメントブラック7)。【0064】本発明組成物中における顔料の量は、約0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。

【0065】水

水は、本発明の顔料分散水性インク組成物のための主要溶媒である。本発明によるインク組成物中の水性キャリア媒体の量は70~99.8重量%であるのが好ましい。インク組成物に含ませることができる追加成分をさらに以下に示す。

【0066】塩基

顔料分散剤のポリウロニ酸部分を水性媒体に可溶化するために、カルボン酸官能基の一部分または全ての中和が必要となることがある。このための適当な塩基としては、有機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属水酸化物およびそれらの混合物などが挙げられる。適当な塩基としては、例えば、以下のものが挙げられる：メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N,N-ジメチルモノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウム。

【0067】水溶性補助溶媒

上記した成分の他に、インクは、任意に一種以上の水溶性有機溶媒を含有できる。水溶性有機溶媒は、よく知られており、(1) イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、(2) アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、(3) テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、(4) エチルアセテート、ブロビレンカルボネート等のエステル類、(5) エチレングリコール、ブロビレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、グリセロール等の多価アルコール類、(6) エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブロビルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-sec-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-tert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、エチレ

ングリコールモノ-*n*-アミルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシリエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールジメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノ-*n*-ブロピルエーテル、プロビレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、プロビレングリコールモノ-*s e c*-ブチルエーテル、プロビレングリコールモノ-イソブチルエーテル、プロビレングリコールモノ-*t e r t*-ブチルエーテル、ジェチレングリコールモノメチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコールモノエチルエーテル、ジェチレングリコールモノ-*n*-ブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジブロビレングリコールモノメチルエーテル、ジブロビレングリコールモノエチルエーテル、ジブロビレングリコールモノ-*n*-ブロピルエーテルおよびジブロビレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等の多価アルコール類の低級アルキルエーテル、(7)尿素、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素含有化合物、(8)ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド等のイオウ含有化合物などがある。インクに使用される補助溶媒の総量は特に限定されないが、好ましくは、補助溶媒は0.5~40重量%の範囲で存在する。

【0068】他の成分

上記で記載した成分の他に、インクは、アニオン性または非イオン性界面活性剤からなる群から選択される一種以上の浸透性付与界面活性剤を任意に含有してよい。アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホネートおよび高級アルコールリン酸エステル塩などが挙げられる。非イオン界面活性剤としては、例えば、アセチレンジオールのエチレンオキシド付加物、高級アルコールのエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、脂肪族エチレンオキシド付加物、高級アルコール脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加物、ポリブロビレングリコールのエチレンオキシド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル、アルカノールアミン脂肪酸アミドおよびエチレンオキシド-ブロビレンオキシドコポリマーなどが挙げられる。米国、18195、ペンシルベニア州アレンタウンにあるAir Products and Chemicals社より入手できるアセチレン系ジオールのエチレンオキシド付加物が好ましく使用される。これらの例としては、サーフィノール465(エトキシリ化テトラメチルデシンジオール)、サーフィノールCT-136(アセチレン系ジオールとアニオン界面

活性剤との配合物)、サーフィノールGA(アセチレン系ジオール配合物)およびサーフィノールTG(エチレングリコールへのアセチレン系ジオールの配合物)が挙げられる。インクにおける浸透性付与界面活性剤の使用量は、特に限定されないが、好ましくは、0.01~5重量%の範囲である。上記浸透性付与界面活性剤の他に、pH緩衝剤、殺生剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤および酸化防止剤等の添加剤を含有してよい。インクの全ての組成物の量は、インクの粘度が20°Cで10cps未満であるように選択される。

【0069】インクの調製

本発明のインク組成物は、適当な方法を用いて上記した成分を分散・混合することにより一工程で調製できる。また、インク組成物は、1)上記した成分の一部分を分散・混合し、2)その後、残りの成分を分散液に添加・混合することにより、二工程で調製することもできる。分散工程は、ボールミル、サンドミル、アトリッター、ロールミル、アジテータミル、Henshelミキサー、コロイドミル、超音波モジナイザー、ジェットミル、オングミル、または他の当業者に公知の微粉碎装置を用いて、均一な分散液が得られるように行うことができる。

【0070】まず着色インクを濃縮形態で調製した後、この濃縮分散液を希釈してインクジェットプリンターに使用するのに適当な濃度としてよい。また、一般的に、顔料分散水性インク組成物を、好ましくは金属メッシュフィルターまたはメンブレンフィルターを用いて、濾過することが望ましい。濾過は、濾過されているインク組成物に圧力を加えるか、濾過装置の受容端の圧力を減少することによって行っててもよい。また、遠心分離を使用して、インクジェットプリンターのプリントヘッドのノズルの障害を生じることのある大きな粒子を除去してもよい。

【0071】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0072】ポリガラクトロン酸の製造

以下の実施例に使用するポリガラクトロン酸は、以下の一般的な方法を用いて調製した。ベクチン(BA-KING, The Copenhagen Pectin Factory社製)を、イソプロパノールと水(60:40)からなる溶液に10重量%でスラリー化した。ベクチンの重量の半分の量の水酸化ナトリウムを、スラリーに添加した。次に、この混合スラリーを40°Cで3日間攪拌した。固体物を漉取し、イソプロパノールと水(60:40)からなる溶液を用いて十分に洗浄した。次に、固体物を過剰量の水に懸濁し、1Mシュウ酸水溶液をゆっくり添加することにより、懸濁液のpHを約1.5に調整した。酸性化懸濁液を24時間攪拌後、

固体ポリガラクツロン酸を濾取した。この固体物を、まずエタノールと水(60:40)からなる溶液で十分に洗浄後、エタノールで洗浄し、その後真空乾燥した。次に、中和ポリガラクツロン酸の1重量%溶液が調製されるように希薄水酸化ナトリウム溶液で中和することにより、乾燥ポリガラクツロン酸をそのナトリウム塩に転化した。希薄硫酸を滴下することにより、得られた溶液のpHを約3.3に調整した。次に、この溶液を100°Cで4時間加熱した。この際、pHを少量の希薄硫酸を定期的に添加することにより3.3に保持した。冷却溶液を濾過した後、ロータリーエバボレータを用いて最初の容積の3分の1に濃縮した。4倍量のエタノールを添加し、沈殿した物質を濾過により除去した。濾取した固体物を水に溶解して10重量%溶液とした後、1Mシュウ酸水溶液をゆっくり添加することにより、溶液のpHを1.5に調整した。この酸性化懸濁液を24時間攪拌後、固体ポリガラクツロン酸を濾取した。この固体物を、まずエタノールと水(60:40)からなる溶液で十分洗浄した後、エタノールで洗浄し、その後真空乾燥した。

【0073】ポリグルクロン酸の製造

以下の実施例で使用するポリグルクロン酸は、下記的一般的な方法を用いて調製した。アルギン酸(例えば、I-3G、君津化学工業株式会社製)を、1モル濃度シュウ酸水溶液に5重量%でスラリー化した。このスラリーを10分間激しく攪拌して、粘性懸濁液を得た。次に、この懸濁液を沸騰水浴で還流するまで加熱した。混合物に窒素流を通しながら、混合物を20時間還流した。室温まで冷却後、混合物を100m1遠心管において、3000rpmで1時間遠心分離した。上清を捨て、沈殿を最初のシュウ酸水溶液の重量の60重量%の量の脱イオン水に懸濁した。40重量%水酸化ナトリウム溶液を、攪拌混合物に、沈殿がちょうど溶解するまで滴下した。総溶液重量の9分の1の量の固体シュウ酸二水和物を攪拌しながら得られた溶液に添加した。部分加水分解アルギン酸が沈殿して粘性懸濁液が得られた。この懸濁液を、沸騰水浴で還流するまで加熱した。混合物に窒素流を通しながら、混合物を20時間還流させた。室温まで冷却後、混合物を100m1遠心管において3000rpmで1時間遠心分離した。上清を捨て、沈殿物を恒量となるまで真空乾燥した。部分加水分解アルギン酸の0.5重量%溶液が得られるように、乾燥固体を0.1モル濃度塩化ナトリウム水溶液に懸濁した。溶液のpHが約6の値に上昇するまで、10重量%水酸化ナトリウム溶液を攪拌混合物に滴下した。激しく攪拌しながら、1モル濃度塩化水素酸水溶液を滴下することにより、この混合物をpH2.85まで酸性化した。4時間攪拌後、混合物を100m1遠心管において3000rpmで1時間遠心分離した。上清を捨て、沈殿した固体ポリグルロン酸を、最初のシュウ酸水溶液と同じ重量の50

重量%エタノール水溶液に懸濁した。この懸濁液を24時間攪拌後、固体ポリグルロン酸を濾取した。固体物をエタノールで十分洗浄後、真空乾燥した。

【0074】ポリウロン酸誘導体A

1-[4-ポリスチレンカルボキシアミド-ブチルアミノ]ジヒドロポリガラクツロン酸

10 ポリガラクツロン酸5.0gとN,N-ジイソプロピルエチルアミン3.3gを、50重量%メタノール水溶液100mL中に攪拌しながら溶解する。4-ポリスチリルカルボキシアミド-ブチルアミン(アミノ末端ポリスチレン、Mn=2600、Polymer Source社製)10.0gと水素化ホウ素テトラメチルアンモニウム5.0gとを添加する。反応フラスコにアルゴンガスを3分間フラッシュした後、セラムキャップでシールする。反応混合物を、室温で96時間攪拌する。氷浴を用いて攪拌しながら混合物を冷却しつつ、濃HCl(10mL)を添加し、室温で1時間攪拌した後、混合物を蒸発乾固する。次に、残留物を無水メタノールで数回粉碎洗浄する。洗液は捨て、残りの固体物を恒量となるまで真空乾燥する。乾燥固体物を脱イオン水に入れ、ポリウロン酸誘導体40重量%を含む懸濁液を得る。この混合物を激しく攪拌し、混合物のpHが8.0と変わらなくなるまで激しく攪拌しながら、N,N-ジメチルエタノールアミンを2~3時間かけて滴下する。少量の不溶解物質を濾去する。脱イオン水を追加して、固体物約25重量%の溶液を得る。

【0075】ポリウロン酸誘導体B

1-[4-ポリ(2-ビニルビリジン)カルボキシアミド-ブチルアミノ]ジヒドロポリガラクツロン酸

30 4-ポリ(2-ビニルビリジン)カルボキシアミド-ブチルアミン(アミノ末端ポリ-(2-ビニルビリジン)、Mn=1500、Polymer Source社製)を4-ポリスチリルカルボキシアミド-ブチルアミンに代えて用いた以外は、上記ポリウロン酸誘導体Aの調製と同様に製造する。

【0076】ポリウロン酸誘導体C

1-[4-ポリスチレンカルボキシアミド-ブチルアミノ]ジヒドロポリグルロン酸

ポリグルロン酸をポリガラクツロン酸に代えて用いた以外は、上記ポリウロン酸誘導体Aの調製と同様に製造する。

【0077】ポリウロン酸誘導体D

1-[4-ポリ(2-ビニルビリジン)カルボキシアミド-ブチルアミノ]ジヒドロポリグルロン酸

ポリグルロン酸をポリガラクツロン酸に代えて用いた以外は、上記ポリウロン酸誘導体Bの調製と同様に製造する。

【0078】ポリウロン酸誘導体E

[ポリ(N-4-エチルベンゾイル)アルキレンイミン]-ジヒドロポリガラクツロン酸

ポリガラクツロン酸 10.0 g と水酸化リチウム一水和物水溶液 (15重量%) 11.0 g とを、脱イオン水 300 mL に攪拌しながら溶解する。この溶液に、分岐鎖ポリエチレンイミン (SP-003、日本触媒製；分子量：300) 70 g を攪拌しながら添加する。激しく攪拌しながら 6 N 塩酸溶液を滴下して、混合溶液の pH を 10.1 に調整する。フラスコにアルゴンガス流を勢いよくフラッシュしながら、ホウ水素化リチウム 1.0 g を、激しく攪拌しながら徐々に添加する。反応フラスコを、オイルバブラーにペントしているセラムキャップでシールし、反応混合物を室温で 48 時間攪拌する。混合物の温度を水浴を用いて 40°C に昇温し、混合物を 2 時間攪拌することにより、残留ホウ水素化リチウムを加水分解してメタホウ酸リチウムと水素とする。次に、ロータリエバボレータを用いて水を除去して油状固体を得る。この固体を、5%N, N-ジメチルエタノールアミン (重量基準) の無水メタノール溶液で数回洗浄して、過剰のポリエチレンイミンを除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。乾燥固体と、水酸化リチウム一水和物水溶液 (15重量%) 0.5 g とを、脱イオン水 300 mL に攪拌しながら添加する。わずかに曇った溶液が得られ、これに炭酸リチウム 18 g を添加する。次に、得られた混合物を激しく攪拌しながら、塩化4-エチルベンゾイル 20 g を滴下する。有機酸塩化物の添加後、混合物をさらに 4 時間継続して攪拌する。水浴を用いて攪拌混合物を冷却しながら、濃塩酸溶液をゆっくりと添加する。この際、過剰の炭酸リチウムが中和されるにつれてかなりの発泡が生じる。混合物の pH が 1.5 の値に到達するまで、酸の添加を継続する。この酸性化混合物を、ロータリエバボレータを用いて蒸発乾固する。次に、残留物を、ジクロロメタンで数回洗浄して過剰のオクタン酸を除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。乾燥固体を脱イオン水に入れ、ポリウロン酸誘導体 40 重量% の混合物を得る。混合物の pH が 8.0 で変化しなくなるまで、激しく攪拌しながら 2~3 時間かけて N, N-ジメチルエタノールアミンを滴下する。少量の未溶解物質を、濾過により除去する。脱イオン水をさらに添加して、固体分約 25 重量% の溶液とする。

【0079】ポリウロン酸誘導体F

[ポリ(N-オクタノイル)アルキレンイミン] -ジヒドロポリガラクツロン酸

ポリガラクツロン酸 10.0 g を、上記ポリウロン酸誘導体 E と同様の方法により、分岐鎖ポリエチレンイミン (SP-003、日本触媒製；分子量：300) により還元的アミノ化する。単離された固体を、恒量となるまで真空乾燥する。得られた乾燥固体と、水酸化リチウム一水和物水溶液 (15重量%) 0.5 g とを、脱イオン水 300 mL に攪拌しながら添加する。わずかに曇った溶液が得られ、これに炭酸リチウム 18 g を添加する。

次に、得られた混合物を激しく攪拌しながら、塩化オクタノイル 19.5 g を滴下する。有機酸塩化物の添加後、混合物をさらに 4 時間継続して攪拌する。水浴を用いて攪拌混合物を冷却しながら、濃塩酸溶液をゆっくりと添加する。この際、過剰の炭酸リチウムが中和されるにつれてかなりの発泡が生じる。混合物の pH が 1.5 の値に到達するまで、酸の添加を継続する。この酸性化混合物を、ロータリエバボレータを用いて蒸発乾固する。次に、残留物を、ジクロロメタンで数回洗浄して過剰のオクタン酸を除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。乾燥固体を脱イオン水に入れ、ポリウロン酸誘導体 40 重量% の混合物を得る。混合物の pH が 8.0 で変化しなくなるまで、激しく攪拌しながら 2~3 時間かけて N, N-ジメチルエタノールアミンを滴下する。少量の未溶解物質を、濾過により除去する。脱イオン水をさらに添加して、固体分約 25 重量% の溶液とする。

【0080】ポリウロン酸誘導体G

[ポリ(N-イソブチリル)アリルアミン] -ジヒドロ

ポリガラクツロン酸

ポリガラクツロン酸 10.0 g と水酸化リチウム一水和物水溶液 (15重量%) 11.0 g とを、脱イオン水 300 mL に攪拌しながら溶解する。別のフラスコにおいて、水酸化リチウム一水和物 16 g を、ポリアリルアミン塩酸塩溶液 (Danfix-723、日東紡績製；遊離アミン分子量：960；固体分 35 重量%) 100 g に攪拌しながら徐々に添加する。水酸化リチウム一水和物の滴下中および溶解中は、このフラスコを水浴で冷却する。次に、ポリアリルアミンと塩化リチウムの水溶液を、上記中和ポリガラクツロン酸の溶液に添加する。激しく攪拌しながら 6 N 塩酸溶液を滴下することにより、混合溶液の pH を 10.2 に調整する。フラスコにアルゴンガス流を勢いよくフラッシュしながら、ホウ水素化リチウム 1.0 g を、激しく攪拌しながら徐々に添加する。反応フラスコを、オイルバブラーにペントしているセラムキャップでシールし、反応混合物を室温で 48 時間攪拌する。混合物の温度を水浴を用いて 40°C に昇温し、混合物を 2 時間攪拌することにより残留ホウ水素化リチウムを加水分解してメタホウ酸リチウムと水素とする。次に、ロータリエバボレータを用いて水を除去して油状固体を得る。この固体を 5% トリエチルアミン (重量基準) の無水メタノール溶液で数回洗浄して、過剰のポリアリルアミンを除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。得られた乾燥固体と、水酸化リチウム一水和物水溶液 (15重量%) 1.0 g とを、脱イオン水 300 mL に攪拌しながら添加する。わずかに曇った溶液が得られ、これに炭酸リチウム 26 g を添加する。次に、得られた混合物を激しく攪拌しながら、塩化イソブチリル 29 g を滴下する。有機酸塩化物の添加後、混合物をさらに 4 時間継続して攪拌す

る。氷浴を用いて攪拌混合物を冷却しながら、濃塩酸溶液をゆっくりと添加する。この際、過剰の炭酸リチウムが中和されるにつれてかなりの発泡が生じる。混合物のpHが1.5の値に到達するまで、酸の添加を継続する。この酸性化混合物を、ロータリエバボレータを用いて蒸発乾固する。次に、残留物を、ジクロロメタンで数回洗浄して過剰のイソ酪酸酸を除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。乾燥固体を脱イオン水に入れ、ポリウロン酸誘導体40重量%の混合物を得る。混合物のpHが8.0で変化しなくなるまで、激しく攪拌しながら2~3時間かけてN,N-ジメチルエタノールアミンを滴下する。少量の未溶解物質を、濾過により除去する。脱イオン水をさらに添加して、固体分約25重量%の溶液とする。

[0081] ポリウロン酸誘導体H

[ヘキサ(N-4-tert-ブチルベンゾイル)ペンタエチレンヘキサミン]-ジヒドロポリガラクトロン酸

ポリガラクトロン酸10.0gと水酸化リチウム一水和物水溶液(15重量%)11.0gとを、脱イオン水300mLに攪拌しながら溶解する。この溶液に、ペンタエチレンヘキサミン(Aldrich Japan社製;カタログ番号:29,275-3)60gを攪拌しながら添加する。激しく攪拌しながら6N塩酸溶液を滴下することにより、混合溶液のpHを10.1に調整する。フラスコにアルゴンガス流を勢いよくフラッシュしながら、ホウ水素化リチウム1.0gを、激しく攪拌しながら徐々に添加する。反応フラスコを、オイルバブラーにペントしているセラムキャップでシールし、反応混合物を室温で48時間攪拌する。混合物の温度を水浴を用いて40°Cに昇温し、混合物を2時間攪拌することにより、残留ホウ水素化リチウムを加水分解してメタホウ酸リチウムと水素とする。次に、ロータリエバボレータを用いて水を除去して油状固体を得る。この固体を、5%N,N-ジメチルエタノールアミン(重量基準)の無水メタノール溶液で数回洗浄して過剰のペンタエチレンヘキサミンを除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。得られた乾燥固体と、水酸化リチウム一水和物水溶液(15重量%)0.5gとを、脱イオン水300mLに攪拌しながら添加する。わずかに曇った溶液が得られ、これに炭酸リチウム17gを添加する。次に、得られた混合物を激しく攪拌しながら、塩化ヒドロケイ皮酸15.0gを滴下する。有機酸塩化物の添加後、混合物をさらに4時間継続して攪拌する。氷浴を用いて攪拌混合物を冷却しながら、濃塩酸溶液をゆっくりと添加する。この際、過剰の炭酸リチウムが中和されるにつれてかなりの発泡が生じる。混合物のpHが1.5の値に到達するまで、酸の添加を継続する。この酸性化混合物を、ロータリエバボレータを用いて蒸発乾固する。次に、残留物を、トルエンで数回洗

浄して過剰の4-tert-ブチル安息香酸を除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。乾燥固体を脱イオン水に入れ、ポリウロン酸誘導体40重量%の混合物を得る。混合物のpHが8.0で変化しなくなるまで、激しく攪拌しながら2~3時間かけてN,N-ジメチルエタノールアミンを滴下する。少量の未溶解物質を、濾過により除去する。脱イオン水をさらに添加して、固体分約25重量%の溶液とする。

[0082] ポリウロン酸誘導体I

[ヘキサ(N-ヒドロシナモイル)ペンタエチレンヘキサミン]-ジヒドロポリガラクトロン酸

ポリガラクトロン酸10.0gを、上記ポリウロン酸誘導体Hと同様の方法により、ペンタエチレンヘキサミン(Aldrich Japan社製;カタログ番号:29,275-3)により還元的アミノ化する。単離された固体を、恒量となるまで真空乾燥する。得られた乾燥固体と、水酸化リチウム一水和物水溶液(15重量%)0.5gとを、脱イオン水300mLに攪拌しながら添加する。わずかに曇った溶液が得られ、これに炭酸リチウム17gを添加する。次に、得られた混合物を激しく攪拌しながら、塩化ヒドロケイ皮酸15.0gを滴下する。有機酸塩化物の添加後、混合物をさらに4時間継続して攪拌する。氷浴を用いて攪拌混合物を冷却しながら、濃塩酸溶液をゆっくりと添加する。この際、過剰の炭酸リチウムが中和されるにつれてかなりの発泡が生じる。混合物のpHが1.5の値に到達するまで、酸の添加を継続する。この酸性化混合物を、ロータリエバボレータを用いて蒸発乾固する。次に、残留物を、トルエンで数回洗浄して過剰のヒドロケイ皮酸を除去する。洗浄液を捨て、残りの固体を恒量となるまで真空乾燥する。乾燥固体を脱イオン水に入れ、ポリウロン酸誘導体40重量%の混合物を得る。混合物のpHが8.0で変化しなくなるまで、激しく攪拌しながら2~3時間かけてN,N-ジメチルエタノールアミンを滴下する。少量の未溶解物質を、濾過により除去する。脱イオン水をさらに添加して、固体分約25重量%の溶液とする。

[0083] ポリエチレンイミン(MW=800)で還元的アミノ化したポリグルロン酸[PGA-PEI₈₀₀]

ポリグルロン酸100.0gとポリエチレンイミン(商品名:Lupasol FG; BASF; MW=800)35.0gとを、1リットルビーカーに入れた脱イオン水300mLに攪拌しながら溶解した。同じポリエチレンイミン165.0gを、さらに溶液に攪拌しながら添加した。次に、12N塩酸溶液を、激しく攪拌しながら滴下することにより、混合溶液のpHを8.95に調整した。脱イオン水を添加して溶液の総容積を900mLとした後、溶液を、室温で10日間放置した。10日間の放置後、溶液を2リットルビーカーに移した。溶液を激しく攪拌しながら、ホウ水素化ナトリウム5.0gを、

1. 0 g づつ 5 回に分けて 6 時間かけて溶液に添加した。この溶液を、一晩放置した。溶液を、再び激しく攪拌し、ホウ水素化リチウム 1. 0 g を、0. 2 g づつ 5 回に分けて 6 時間かけて添加した。溶液を、再び一晩放置した。溶液を 3 リットルビーカーに移した後、酢酸ナトリウム三水和物 3 300 g を、溶液に攪拌しながら添加した。酢酸ナトリウム三水和物の溶解後、メタノール 1. 5 リットルを、攪拌しながら添加した。メタノールの添加により、灰色がかった白色の固体沈殿が生じた。この混合物を、一晩放置した。次に、3 000 rpm、約 20 分間の条件で数バッチの遠心分離（1 000 mL 遠心管）を行うことにより、混合物から固体を単離した。この固体を、2 リットルビーカーに移し、脱イオン水を添加して混合物の総容積を 1 300 mL とした。この混合物を、50 °C に温めながら 6 時間攪拌した後、一晩放置した。次に、12 N 塩酸溶液を、激しく攪拌しながら滴下することにより、混合物の pH を 0. 90 に調整した。この酸性化により、生成物が沈殿した。固体を濾取し、70% メタノール含有メタノール水溶液で数回洗浄した。得られた灰色がかった白色固体を、自然乾燥後、真空乾燥した。乾燥固体重量は、5. 2 g であった。

[0084] N, N, N', N' -テトラキス(2-アミノエチル)エチレンジアミンで還元的アミノ化したポリグルロン酸 [PGA-ベンテン]

分歧鎖ポリエチレンイミン、N, N, N', N' -テトラキス(2-アミノエチル)エチレンジアミン(省略名: ベンテン)、約 90 g を、Wagnon および Jackels の方法 (Inorganic Chemistry, 第 89 卷、第 1924 頁 (1989)) により調製した。ポリグルロン酸 100 g とベンテン 40. 0 g を、攪拌しながら、1 リットルビーカーに入れた脱イオン水 3 000 mL に溶解した。ベンテン 48. 0 g を、さらに溶液に攪拌しながら添加した。次に、12 N 塩酸溶液を、激しく攪拌しながら滴下することにより、混合溶液の pH を 9. 00 に調整した。脱イオン水を添加して溶液の総容積を 9 000 mL とした後、溶液を、室温で 8 日間放置した。8 日間の放置後、溶液を 2 リットルビーカーに移した。以後の操作は、PGA-PEI₁₀₀ の調製および単離と同様にして行った。この操作により得られた乾燥固体の重量は、5. 4 g であった。

[0085] ポリエチレンイミン(MW=1, 300)で還元的アミノ化したポリグルロン酸 [PGA-PEI₁₀₀]

ポリグルロン酸 100. 0 g とポリエチレンイミン(商品名: Lupasol G-20 (無水); BASF; MW=1, 300) 55. 0 g を、2 リットルビーカーに入れた脱イオン水 3 000 mL に攪拌しながら溶解した。同じポリエチレンイミン 270. 0 g を、さらに溶液に攪拌しながら添加した。次に、12 N 塩酸溶液を、激しく

攪拌しながら滴下することにより、混合溶液の pH を 8. 95 に調整した。塩酸溶液の添加後、溶液を室温で 10 日間放置した。溶液はすでに 2 リットルビーカーに入れられているので、ホウ水素化塩の添加前に溶液を移す必要はなかった。以後の操作は、PGA-PEI₁₀₀ の調製および単離と同様にして行った。この操作により得られた乾燥固体の重量は、5. 7 g であった。

[0086] Starburst (PAMAM) デンドリマーで還元的アミノ化したポリグルロン酸 [PGA-スターバースト G1]

ポリ(アミドアミン) デンドリマー、Starburst (商品名) (PAMAM) デンドリマー(第一世代)を、Aldrich Chemical Company, Inc. から、20 重量% メタノール溶液で購入した。このデンドリマーの分子式は、以下の通りである：

$[-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]_2$ 。ロータリエバボレータを用いてメタノールを除去して、油状遊離アミンを約 150 g 得た。ポリグルロン酸 100 g と Starburst (商品名) (PAMAM) デンドリマー(第一世代) 55. 0 g を、2 リットルビーカーに入れた脱イオン水 3 000 mL に攪拌しながら溶解した。

Starburst (商品名) (PAMAM) デンドリマー(第一世代) 92. 0 g を、さらに溶液に攪拌しながら添加した。次に、12 N 塩酸溶液を、激しく攪拌しながら滴下することにより、混合溶液の pH を 9. 05 に調整した。脱イオン水を添加して溶液の総容積を 1 000 mL とした後、溶液を、室温で 9 日間放置した。溶液はすでに 2 リットルビーカーに入れられているので、ホウ水素化塩の添加前に溶液を移す必要はなかった。以後の操作は、PGA-PEI₁₀₀ の調製および単離と同様にして行った。この操作により得られた乾燥固体の重量は、5. 3 g であった。

[0087] ポリウロン酸誘導体 J

プロピオンアルデヒドで還元的アミノ化した PGA-PEI₁₀₀ [PGA-PEI₁₀₀- (プロビル)_n]

PGA-PEI₁₀₀ 40. 0 g と N, N-ジメチルエタノールアミン 18. 2 g を、1 リットルフラスコに入れた脱イオン水 4 500 mL に攪拌しながら添加した。

40 N 塩酸溶液を、滴下することにより、混合物の pH を 6. 0 に調整した。次に、プロピオンアルデヒド 30. 0 g を混合物に添加した。混合物を激しく攪拌しながら、シアノ水素化ホウ素ナトリウム 27. 0 g を、3. 0 g づつ 9 回に分けて 1. 8 時間かけて混合物に添加した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムを 3. 0 g 添加することにより、3 N 塩酸溶液を滴下することにより、混合物の pH を 5. 5 に調整した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの最初の添加後、混合物が乳化した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの全てを添加後、混合物を 1. 2 時間放置した。次に、混合物を氷浴を用いて冷却しながら、12 N

塩酸溶液を、十分に換気したヒュームフード内に入れた攪拌混合物に滴下した。この滴下は、混合物のpHが1.0に到達するまで継続した。塩酸の添加により、灰色がかった白色の固体物が沈殿した。酸性化混合物を12時間放置した後、固体物を濾取した。湿潤固体物を、95%エタノールで数回洗浄した。この湿潤固体物を、脱イオン水450mLとともに、1リットルフラスコに移した。N,N-ジメチルエタノールアミンを、攪拌混合物に、得られた溶液のpHが9.0になるまで滴下した。次に、氷浴を用いて溶液を冷却しながら、12N塩酸溶液を、攪拌溶液に、溶液のpHが1.0となるまで滴下した。上記と同様に、この酸性化により、灰色がかった白色の固体物沈殿が生じた。この固体物を濾取し、95%エタノールで数回洗浄した。固体物を、自然乾燥後、真空下、恒量となるまで乾燥した。250mLフラスコにこの乾燥固体物30.0gと脱イオン水90.0gとを入れた。混合物を激しく攪拌しながら、N,N-ジメチルエタノールアミンを、少しづつ添加した。固体物のほとんどが溶解した後、溶液のpHを同時に監視しながら、N,N-ジメチルエタノールアミンを滴下した。溶液のpHが6.0の一定値になったら、N,N-ジメチルエタノールアミンの添加を停止した。追加の水を添加して、総溶液重量を136gとした。最後に、得られた溶液を、3μmテフロンメンブレンフィルターにより濾過した。

ポリウロン酸誘導体K

アセトンで還元的アミノ化したPGA-PEI_{...}-[PGA-PEI_{...}- (イソプロピル)_x]

PGA-PEI_{...}40.0gとN,N-ジメチルエタノールアミン18.2gとを、1リットルフラスコに入れた脱イオン水450mLに攪拌しながら添加した。3N塩酸溶液を、滴下することにより、混合物のpHを6.0に調整した。次に、アセトン30.0gを混合物に添加した。混合物を激しく攪拌しながら、シアノ水素化ホウ素ナトリウム27.0gを、3.0gづつ9回に分け18時間かけて混合物に添加した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムを3.0g添加することにより、3N塩酸溶液を滴下することにより、混合物のpHを5.5に調整した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの最初の添加後まもなく、混合物が乳化した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの全てを添加後、混合物を12時間放置した。以後の操作は、PGA-PEI_{...}- (プロピル)_xの単離およびそのN,N-ジメチルエタノールアンモニウム塩水溶液(136g)の調製と同様にして行った。最後に、PGA-ベンテン-(1-メチルヘプチル)_x(1-オクチル)_xのN,N-ジメチルエタノールアンモニウム塩溶液を、3μmテフロンメンブレンフィルターにより濾過した。

[0088] ポリウロン酸誘導体L

2-オクタノンおよびその後オクタナールで還元的アミノ化したPGA-ベンテン-[PGA-ベンテン-(1-

メチルヘプチル), (1-オクチル),]

PGA-ベンテン40.0gとN,N-ジメチルエタノールアミン18.2gとを、1リットルフラスコに入れた脱イオン水450mLに攪拌しながら添加した。3N塩酸溶液を、滴下することにより、混合物のpHを6.0に調整した。次に、2-オクタノン(純度:98%)17.0gを、混合物に添加した。2-オクタノンが水難溶状態である、二相混合物を得た。混合物を激しく攪拌しながら、シアノ水素化ホウ素ナトリウム7.2gを、1.8gづつ4回に分け8時間かけて混合物に添加した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムを1.8g添加することにより、3N塩酸溶液を滴下することにより、混合物のpHを5.5に調整した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの最初の添加後まもなく、二相混合物が乳化した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの全て(7.2g)を添加後、混合物を、12時間放置した。次に、オクタナール(純度:99%)20.0gを、乳化混合物に添加した。この混合物を激しく攪拌しながら、シアノ水素化ホウ素ナトリウム5.4gを、1.8gづつ3回に分け6時間かけて混合物に添加した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムを1.8g添加することにより、3N塩酸溶液を滴下することにより、混合物のpHを5.5に調整した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの全て(5.4g)を添加後、混合物を12時間放置した。以後の操作は、PGA-PEI_{...}- (プロピル)_xの単離およびそのN,N-ジメチルエタノールアンモニウム塩水溶液(136g)の調製と同様にして行った。最後に、PGA-ベンテン-(1-メチルヘプチル)_x(1-オクチル)_xのN,N-ジメチルエタノールアンモニウム塩溶液を、3μmテフロンメンブレンフィルターにより濾過した。

[0089] ポリウロン酸誘導体M

シンナムアルデヒドで還元的アミノ化したPGA-ベンテン-[PGA-ベンテン-(シンナミル)_x]

PGA-ベンテン40.0gとN,N-ジメチルエタノールアミン18.2gとを、1リットルフラスコに入れた脱イオン水450mLに攪拌しながら添加した。3N塩酸溶液を、滴下することにより、混合物のpHを6.0に調整した。次に、トランスシンナムアルデヒド(純度:99%)31.0gを、混合物に添加した。シンナムアルデヒドが水難溶状態である、二相混合物を得た。混合物を激しく攪拌しながら、シアノ水素化ホウ素ナトリウム12.5gを、2.5gづつ5回に分け10時間かけて混合物に添加した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムを2.5g添加することにより、3N塩酸溶液を滴下することにより、混合物のpHを5.5に調整した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの最初の添加後まもなく、二相混合物が乳化した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの全てを添加後、混合物を12時間放置した。以後の操作は、PGA-PEI_{...}- (プロピル)_xの単離およびそのN,N-ジメチルエタノールアンモニウム塩水溶液

(136 g) の調製と同様にして行った。最後に、PGA-A-ベンテン-(シンナミル)のN, N-ジメチルエタノールアンモニウム塩溶液を、3 μmテフロンメンブレンフィルターにより通過した。

[0090] ポリウロン酸誘導体N

ホルムアルデヒドで還元的アミノ化したPGA-PEI_{1,1,0} [PGA-PEI_{1,1,0}- (メチル)]

PGA-PEI_{1,1,0} 40.0 g と N, N-ジメチルエタノールアミン 18.2 g とを、1 リットルフラスコに入れた脱イオン水 450 mL に攪拌しながら添加した。3 N 塩酸溶液を、滴下することにより、混合物の pH を 6.0 に調整した。次に、ホルマリン(ホルムアルデヒド含有率: 37%) 56.0 g を、混合物に添加した。混合物を激しく攪拌しながら、シアノ水素化ホウ素ナトリウム 36.0 g を、4.0 g づつ 9 回に分け 18 時間かけて混合物に添加した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムを 4.0 g 添加することにより、3 N 塩酸溶液を滴下することにより、混合物の pH を 5.5 に調整した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの全てを添加後、混合物を 12 時間放置した。以後の操作は、PGA-PEI_{1,1,0}- (プロビル) の単離およびその N, N-ジメチルエタノールアンモニウム塩水溶液 (136 g) の調製と同様にして行った。最後に、PGA-PEI_{1,1,0}- (メチル) の N, N-ジメチルエタノールアンモニウム塩溶液を、3 μm テフロンメンブレンフィルターにより通過した。

[0091] ポリウロン酸誘導体O

Raven 1170 カーボンブラック (Columbian Chemicals 1 s 社製; C. I. ピグメントブラック 7)	5 重量%
ポリウロン酸誘導体 A (固形分 25 重量%)	10 重量%
グリセリン	15 重量%
ジエチレングリコール	5 重量%
トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	2 重量%
脱イオン水	63 重量%

ガラスピースを粗ステンレスメッシュで濾去する。次に、未分散粒子を 3 ミクロンメンブレンフィルターにより混合物から濾去して、インクジェット印刷用インクを得る。

[0093] 実施例2

Raven 1170 カーボンブラック (Columbian Chemicals 1 s 社製; C. I. ピグメントブラック 7)	5 重量%
ポリウロン酸誘導体 C (固形分 25 重量%)	10 重量%
グリセリン	12 重量%
ジエチレングリコール	10 重量%
1-ブロバノール	3 重量%
脱イオン水	60 重量%

[0094] 実施例3

以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルにより分散する。微粉碎後の処理もまた実施例★

Special Black 4A (Degussa 社製; C. I. ピグメント

* アセトアルデヒドで還元的アミノ化した PGA-スター バースト G1 [PGA-スター バースト G1 - (エチル)]

PGA-スター バースト G1 40.0 g と N, N-ジメチルエタノールアミン 18.2 g とを、1 リットルフラスコに入れた脱イオン水 450 mL に攪拌しながら添加した。3 N 塩酸溶液を、滴下することにより、混合物の pH を 6.0 に調整した。次に、5 °C に冷却したアセトアルデヒド 15.0 g を混合物に添加した。混合物を激しく攪拌しながら、シアノ水素化ホウ素ナトリウム 18.0 g を、3.0 g づつ 6 回に分け 12 時間かけて混合物に添加した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムを 3.0 g 添加することにより、3 N 塩酸溶液を滴下することにより、混合物の pH を 5.5 に調整した。シアノ水素化ホウ素ナトリウムの全てを添加後、混合物を 12 時間放置した。以後の操作は、PGA-PEI_{1,1,0}- (プロビル) の単離およびその N, N-ジメチルエタノールアンモニウム塩水溶液 (136 g) の調製と同様にして行った。最後に、PGA-スター バースト G1 - (エチル) の N, N-ジメチルエタノールアンモニウム塩溶液を、3 μm テフロンメンブレンフィルターにより通過した。

[0092] 実施例1

以下に示す成分を混合し、この混合物を、合計重量がこの混合物の 1.5 倍のガラスピース (直径 1.7 mm) を入れたサンドミル (安川製作所製) によって分散する。微粉碎を 2 時間実施する。

※ 以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルにより分散する。微粉碎後の処理もまた実施例1と同様の方法で行い、インクジェット印刷に適当なインクを得る。

※

★ 1 と同様の方法で行い、インクジェット印刷に適当なインクを得る。

33

ブラック7)	
ポリウロノ酸誘導体B(固体分25重量%)	
グリセリン	
1, 5-ベンタジオール	
ジエチレングリコール	
tert-アミルアルコール	
脱イオン水	

34

5重量%	
10重量%	
15重量%	
4重量%	
4重量%	
1重量%	
61重量%	

【0095】実施例4

以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルにより分散する。微粉碎後の処理もまた実施例*10

Special Black 4A (Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)	
ポリウロノ酸誘導体D(固体分25重量%)	5重量%
ジエチレングリコール	10重量%
2-ピロリドン	20重量%
脱イオン水	4重量%
	61重量%

【0096】実施例5

以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルにより分散する。微粉碎後の処理もまた実施例※

シムラーファーストイエロー4191N (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントトイエロー74)	
ポリウロノ酸誘導体C(固体分25重量%)	2重量%
グリセロール	4重量%
ジエチレングリコール	15重量%
エタノール	10重量%
脱イオン水	3重量%
	66重量%

【0097】実施例6

以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルにより分散する。微粉碎後の処理もまた実施例★

ファーストゲンS (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントグリーン7)	2.5重量%
ポリウロノ酸誘導体D(固体分25重量%)	5重量%
ジエチレングリコール	20重量%
2-ブロバノール	3.5重量%
脱イオン水	69重量%

【0098】実施例7

以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルにより分散する。微粉碎後の処理もまた実施例☆

シムラーブリリアントカーミン (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントレッド57:1)	2重量%
ポリウロノ酸誘導体A(固体分25重量%)	4重量%
グリセロール	15重量%
1, 4-ブタンジオール	5重量%
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	1.5重量%
脱イオン水	72.5重量%

【0099】実施例8

以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルにより分散する。微粉碎後の処理もまた実施例◆

ファーストゲンブルーGNPR (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントブルー15:3)	3重量%

* 1と同様の方法で行い、インクジェット印刷に適当なインクを得る。

※ 1と同様の方法で行い、インクジェット印刷に適当なインクを得る。

★ 1と同様の方法で行い、インクジェット印刷に適当なインクを得る。

☆ 1と同様の方法で行い、インクジェット印刷に適当なインクを得る。

◆ 1と同様の方法で行い、インクジェット印刷に適当なインクを得る。

35

ポリウロニ酸誘導体B（固体分25重量%）	
ジエチレングリコール	18重量%
1-ブロバノール	4重量%
脱イオン水	69重量%

【0100】実施例9

以下に示す成分を混合し、混合物を、合計重量が混合物の1.5倍のガラスピーブズ（直径1.7mm）を入れた*

Raven 1170カーボンブラック (Columbian Chemicals)	
1s社製；C.I.ビグメントブラック7)	4重量%
ポリウロニ酸誘導体E（固体分25重量%）	8重量%
グリセロール	15重量%
ジエチレングリコール	5重量%
脱イオン水	68重量%

微粉碎後、ガラスピーブズを粗ステンレスメッシュで濾去する。得られた混合物97部をピーカーに移し、1-ブロバノール3部で希釈する。希釈物を、2時間攪拌する。次に、未分散粒子を3ミクロンメンブレンフィルターにより混合物から除去するして、インクジェット印刷に適當なインクを得る。

※【0101】実施例10

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例9に記載のサンドミルにより分散する。後微粉碎処理を実施例9と同様に実施して、インクジェット印刷に適當なインクを得る。

Raven 1170カーボンブラック (Columbian Chemicals)	
1s社製；C.I.ビグメントブラック7)	4重量%
ポリウロニ酸誘導体F（固体分25重量%）	8重量%
グリセロール	15重量%
ジエチレングリコール	5重量%
脱イオン水	68重量%

【0102】実施例11

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例9に記載のサンドミルにより分散する。後微粉碎処理を実施例9と★

Raven 1170カーボンブラック (Columbian Chemicals)	
1s社製；C.I.ビグメントブラック7)	4重量%
ポリウロニ酸誘導体G（固体分25重量%）	8重量%
グリセロール	15重量%
ジエチレングリコール	5重量%
脱イオン水	68重量%

【0103】実施例12

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例9に記載のサンドミルにより分散する。後微粉碎処理を実施例9と☆

Raven 1170カーボンブラック (Columbian Chemicals)	
1s社製；C.I.ビグメントブラック7)	4重量%
ポリウロニ酸誘導体H（固体分25重量%）	8重量%
グリセロール	15重量%
ジエチレングリコール	5重量%
脱イオン水	68重量%

【0104】実施例13

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例9に記載のサンドミルにより分散する。後微粉碎処理を実施例9と◆

Raven 1170カーボンブラック (Columbian Chemicals)	
1s社製；C.I.ビグメントブラック7)	4重量%
ポリウロニ酸誘導体I（固体分25重量%）	8重量%
グリセロール	15重量%

37

ジェチレングリコール
脱イオン水

【0105】実施例14

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例9に記載の*

シムラーブリリアントカーミン (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントレッド57:1)	2重量%
ポリウロン酸誘導体G (固体分25重量%)	4重量%
グリセロール	15重量%
1, 4-ブタンジオール	5重量%
脱イオン水	74重量%

微粉碎後、ガラスピースを粗ステンレスメッシュで滤去する。得られた混合物97部をビーカーに移し、エタノール3部で希釈する。希釈物を2時間攪拌する。次に、未分散粒子を3ミクロンメンブレンフィルターにより混合物から除去して、インクジェット印刷に適當なインク※

ファーストゲンブルーGNPR (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントブルー15:3)	3重量%
ポリウロン酸誘導体F (固体分25重量%)	6重量%
グリセロール	15重量%
ジェチレングリコール	5重量%
脱イオン水	71重量%

微粉碎後、ガラスピースを粗ステンレスメッシュで滤去する。得られた混合物97部をビーカーに移し、2-ブロバノール3部で希釈する。希釈物を2時間攪拌する。次に、未分散粒子を3ミクロンメンブレンフィルターにより混合物から除去して、インクジェット印刷に適當な★

ファーストゲンブルーGNPR (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントブルー15:3)	3重量%
ポリウロン酸誘導体E (固体分25重量%)	6重量%
グリセロール	12重量%
ジェチレングリコール	8重量%
脱イオン水	71重量%

微粉碎後、ガラスピースを粗ステンレスメッシュで滤去する。得られた混合物97部をビーカーに移し、1-ブロバノール3部で希釈する。希釈物を2時間攪拌する。次に、未分散粒子を3ミクロンメンブレンフィルターにより混合物から滤去して、インクジェット印刷に適當なインクを得る。

☆

シムラーファーストイエロー4191N (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントトイエロー74)	2重量%
ポリウロン酸誘導体H (固体分25重量%)	4重量%
グリセロール	13重量%
ジェチレングリコール	8重量%
脱イオン水	73重量%

【0109】実施例18

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例9に記載の

サンドミルにより分散する。後微粉碎処理を実施例14◆

◆と同様に実施して、インクジェット印刷に適當なインクを得る。

シムラーファーストイエロー4191N (大日本インキ化学工業社製; C. I. ピグメントトイエロー74)	2重量%
ポリウロン酸誘導体I (固体分25重量%)	4重量%

39

グリセロール
ジエチレングリコール
脱イオン水

【0110】実施例19

以下に示す成分を混合し、混合物を、Eiger Motor mill M250 VSE-EXJ (Eiger Japan、日本国東京)により分散した。ガラス*

FW18 (カーボンブラック顔料; Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)	38g
ポリウロン酸誘導体J (固体分22重量%)	130g
脱イオン水	82g
微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。	
グリセロール	30.0g
2-ピロリドン	15.0g
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	20.0g
Surfynol 465	2.5g
脱イオン水	82.5g

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、
3μmメンブレンフィルターにより濾過して、インクジ
-EXJにより分散した。

【0111】実施例20

※

FW18 (カーボンブラック顔料; Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)	38g
ポリウロン酸誘導体K (固体分22重量%)	130g
脱イオン水	82g
微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。	
グリセロール	30.0g
2-ピロリドン	15.0g
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	20.0g
Surfynol 465	2.5g
脱イオン水	82.5g

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、
3μmメンブレンフィルターにより濾過して、インクジ
-EXJにより分散した。

★以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例19に記載のEiger Motor mill M250 VSE-EXJにより分散した。

【0112】実施例21

★

FW18 (カーボンブラック顔料; Degussa社製; C. I. ピグメントブラック7)	38g
ポリウロン酸誘導体L (固体分22重量%)	130g
脱イオン水	82g
微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。	
グリセロール	30.0g
2-ピロリドン	15.0g
ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	20.0g
Surfynol 465	2.5g
脱イオン水	82.5g

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、
3μmメンブレンフィルターにより濾過して、インクジ
50 【0113】実施例22

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例19に記載 * - EXJにより分散した。

Eiger Motor mill M250 VSE*

FW18 (カーボンブラック顔料; Degussa社製; C. I. ピグメント ブラック7)	38 g
ポリウロン酸誘導体M (固形分22重量%)	130 g
脱イオン水	82 g
微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。	
グリセロール	30.0 g
2-ピロリドン	15.0 g
ジェチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	20.0 g
Surfynol 465	2.5 g
脱イオン水	82.5 g

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、
3 μmメンブレンフィルターにより濾過して、インクジ
エット印刷に適当なインクを得た。

[0114] 実施例23

※

FW18 (カーボンブラック顔料; Degussa社製; C. I. ピグメント ブラック7)	38 g
ポリウロン酸誘導体N (固形分22重量%)	130 g
脱イオン水	82 g
微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。	
グリセロール	30.0 g
2-ピロリドン	15.0 g
ジェチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	20.0 g
Surfynol 465	2.5 g
脱イオン水	82.5 g

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、
3 μmメンブレンフィルターにより濾過して、インクジ
エット印刷に適当なインクを得た。

[0115] 実施例24

★

FW18 (カーボンブラック顔料; Degussa社製; C. I. ピグメント ブラック7)	38 g
ポリウロン酸誘導体O (固形分22重量%)	130 g
脱イオン水	82 g
微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。	
グリセロール	30.0 g
2-ピロリドン	15.0 g
ジェチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	20.0 g
Surfynol 465	2.5 g
脱イオン水	82.5 g

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、
3 μmメンブレンフィルターにより濾過して、インクジ
エット印刷に適当なインクを得た。

[0116] 比較例1

★

Raven 1170 カーボンブラック (Columbian Chemicals 社製; C. I. ピグメントブラック7)	5重量%
Joncryl 62 (SC Johnson Polymer社製; アクリル	

樹脂溶液：固体分34重量%）

グリセリン

ジエチレングリコール

1-プロパンオール

脱イオン水

12重量%

15重量%

5重量%

3重量%

60重量%

[0117] 比較例2

以下に示す成分を混合し、混合物を実施例1と同様のサンドミルで分散する。この例で使用するポリマー分散剤は、米国特許第5,085,698号に記載の方法により調製したメチルメタクリレート//メチルメタクリレート¹⁰

Raven 1170 Carbon Black (Columbian Chemicals社製; C. I. ピグメントブラック7) 20重量%

MMA//MMA/MAブロックコポリマー（前出；固体分25重量%）

40重量%

ジエチレングリコール 14重量%

脱イオン水 26重量%

ガラスビーズを、粗ステンレス製メッシュで濾去する。

分散液1部を、ビーカーに移し、20重量%ジエチレン

グリコール水溶液3部で希釈する。得られた混合物を、

2時間攪拌する。次に、未分散粒子を3ミクロンメンブランフィルターで混合物から濾去することにより、イン※

※ クジェット印刷用インクを得る。

[0118] 比較例3

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例19に記載のEiger Motor mill M250 VSE -EXJにより分散した。

FW18（カーボンブラック顔料；Degussa社製；C. I. ピグメントブラック7） 38g

Joncryl 62 (SC Johnson Polymer; アクリル樹脂溶液；固体分34重量%) 84g

脱イオン水 128g

微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。

グリセロール 30.0g

2-ピロリドン 15.0g

ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 20.0g

Surfynol 465 2.5g

脱イオン水 82.5g

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、3μmメンブレンフィルターにより濾過して、インクジエット印刷に適当なインクを得た。

[0119] 比較例4

以下に示す成分を混合し、混合物を、実施例19に記載のEiger Motor mill M250 VSE -EXJにより分散した。本実施例で使用したポリマー

★を除いた以外は、米国特許第5,085,698号に記載の製造例3の方法により製造したブチルメタクリレート//メタクリル酸ブロックコポリマー(BMA/MA: 10/10)であった。このブロックコポリマーを、N,N-ジメチルエタノールアミンで中和し、同特許の方法Aの方法に準じて希釈して、固体分25重量%、pH 8.4の溶液を得た。

分散液は、供給材料IIからn-ブチルメタクリレート★

FW18（カーボンブラック顔料；Degussa社製；C. I. ピグメントブラック7） 38.0g

BMA/MAブロックコポリマー（固体分25重量%） 110.5g

脱イオン水 101.5g

微粉碎後、分散液100gを、ビーカーに移した。以下の成分を、攪拌しながら順次添加した。

グリセロール 30.0g

2-ピロリドン 15.0g

ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 20.0g

45

Surfynol 465

脱イオン水

得られた混合物を、2時間攪拌した。次に、混合物を、 $3\text{ }\mu\text{m}$ メンブレンフィルターにより濾過して、インクジェット印刷に適当なインクを得た。

【0120】連続印刷試験

上記インクの連続印刷条件下での信頼性を以下のようにして評価する。まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールする。次にインクをMJ-800Cプリンタ（セイコーエプソン社製）のプリントヘッドに装填する。最初にノズルの全てを使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な方向性で吐出される状態とする。印刷パターンを、断続的なベタブロックと全てのノズルから吐出されるラインパターンを有するものに変更する。組み合わせパターンをA4サイズの用紙全面に連続印刷する。印刷した用紙について、100枚ごとに、飛行曲がり、ノズルの詰まり、およびベタブロックの光学濃度の減少（5%未満）がないかどうかを評価する。比較例1を除く試験したインクの全てについて、印刷した10,000枚の用紙に関して飛行曲がり、ノズルの詰まり、そして光学濃度の減少は観察されないと予想される。比較例1については、5000枚未満で飛行曲がりが生じると予想される。また、実施例19～24については、実際に、10,000枚の用紙まで飛行曲がりおよびノズルのつまりは観察されなかった。一方、実施例3および4については、5000枚未満で飛行曲がりが生じた。

【0121】断続印刷試験

上記インクの断続印刷条件下での信頼性を以下のようにして評価する。まず、インクを脱泡し、熱シール性アルミニウムパックにシールする。次に、インクを、MJ-800Cプリンタのプリントヘッドに装填する。ノズルの全てを使用するラインパターンを最初に印刷して、インクが全てのノズルから良好な方向性で吐出される状態とする。インク一滴を各ノズルから順次吐出した後、プリントヘッドにキャップをしない状態でかつインクを吐出しない休止時間を設ける印刷パターンに変更する。全てのノズルから1ドットを吐出した後休止時間とのパターンを、休止時間の長さを5秒単位で増加させながら連続的に反復する。例えば、最初の休止時間が5秒、二番目の休止時間が10秒、三番目の休止時間が15秒のようとする。ノズルが最初に吐出不良を生じる休止時間の時間間隔を記録する。比較例1を除く試験したインクの全てについて、最初のノズルの吐出不良が生じる前の最小時間間隔は90秒超であると予想される。比較例1については、吐出不良前の最小時間間隔は60秒未満であると予想される。

【0122】長期保存試験

上記インクのプリントヘッドにおける長期保存についての信頼性を以下のように評価する。まず、インクを脱泡

46

2.5g

82.5g

し、熱シール性アルミニウムパックにシールする。次に、インクをMJ-800Cプリンタのプリントヘッドに装填する。最初にノズルの全てを使用するラインパターンを印刷して、インクが全てのノズルから良好な方向性で吐出される状態とする。次に、インク供給源をプリントヘッドから外すとともに、プリンターからプリントヘッドを取り外す。このプリントヘッドを、キャップをせずに恒温オープン中 40°C に7日間保存する。プリントヘッドをプリンターに再び取付け、インク供給源をプリントヘッドに再び取り付ける。プリンターのクリーニング操作を実施した後、ノズルの全てを使用するラインパターンの印刷を行う。クリーニング操作とその後のラインパターンの印刷を、全てのノズルにより良好な方向性（飛行曲がりがない）で印刷できるまで反復し、全てのノズルが回復するまでのクリーニング回数を記録する。比較例1を除く試験したインクの全てについて、完全に回復するのに必要とするクリーニング回数は3回以下と予想される。比較例1については、クリーニング操作を10回行った後でも全てのノズルの完全回復は達成されないと予想される。実施例19～24並びに比較例3および4については、プリンターとしてMJ-510C（セイコーエプソン株式会社製）を用い、インク組成物をMJ-510C専用カートリッジに充填し、インク供給源のカートリッジをプリントヘッドから外さなかつたこと以外は上記と同様に評価した。その結果、実施例19～24については、完全に復帰するまでのクリーニング回数が3回以下であった。一方、比較例3および4については、クリーニング操作を10回行った後でも全てのノズルの完全回復は達成されなかった。

【0123】熱サイクル試験

上記インクの2つの極端温度（ -30°C および 60°C ）での信頼性を以下のように評価する。まず、インクを脱泡し、30mLガラス試料瓶に密封する。試料瓶を 60°C の恒温オープンに入れ、この温度条件下で24時間保存する。試料をオープンから取り出し、 -30°C の恒温冷凍庫に移し、この温度条件で24時間保存する。この二温度サイクルを合計10サイクルが完了するまで反復する。最後のサイクルの後、インクを室温に解凍し、ガラス試料瓶を震盪することなく逆さまにし、試料瓶の底に析出物がないか調べる。比較例1を除く試験したインクの全てについて、析出物は観察されないと予想される。比較例1については析出物が観察されると予想される。また、実施例19～24については、実際、析出物は観察されなかった。一方、比較例3および4については析出物が観察された。

【0124】乾燥時間試験

ベタブロックパターンを印刷し、印刷したパターンを10秒づつ間隔を増しながら拭き取ることにより、上記イ

ンクの乾燥時間を評価する。印刷は、MJ-800Cプリンタを用いて実施し、記録紙はゼロックス4024紙を使用して、印刷したインクがよごれなくなる時間を記録する。試験した全てのインクについて、乾燥時間は30秒未満であると予想される。

[0125] 印字品質試験

印字品質を、実施例1～18並びに比較例1および2のインク組成物についてはMJ-800Cプリンタを用い、実施例19～24並びに比較例3および4についてはMJ-930C（セイコーエプソン社製）を用いて以下のように評価する。標準的な漢字を、ゴシックおよび明朝を用いて4ポイントの文字の大きさで、かつ720 dpiで印刷する。記録紙として4種類の普通紙、すなわちゼロックス4024、ゼロックスR、やまゆり、およびConqueror Laidを使用する。印字サ*

10

*ンブルを光学顕微鏡を用いて観察し、印字品質の評価を以下の基準に従い行う。

評価A：漢字が鮮明であり且つ文字内の内部空白にインクの入り込みがない。

評価B：漢字は鮮明であるが、画数が約15を超える漢字において内部空白に多少のインクの入り込みが見られる。

評価NG：漢字が鮮明でなく、画数が約10を超える漢字において内部空白に顕著なインクの入り込みが見られる。

印字品質試験の結果は、以下の表1に示されるとおりと予想される。実施例19～24並びに比較例3および4については、実際の実験結果である。

[0126]

【表1】

	着色用	分散剤	印刷品質
実施例1	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体A	A
実施例2	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体C	A
実施例3	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体B	A
実施例4	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体D	A
実施例5	C.I. ピグメントイエロー74	ポリウロン酸誘導体C	A
実施例6	C.I. ピグメントグリーン7	ポリウロン酸誘導体D	A
実施例7	C.I. ピグメントレッド57:1	ポリウロン酸誘導体A	A
実施例8	C.I. ピグメントブルー15:3	ポリウロン酸誘導体B	A
実施例9	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体B	A
実施例10	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体F	A
実施例11	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体G	A
実施例12	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体H	A
実施例13	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体I	A
実施例14	C.I. ピグメントレッド57:1	ポリウロン酸誘導体G	A
実施例15	C.I. ピグメントブルー15:3	ポリウロン酸誘導体F	A
実施例16	C.I. ピグメントブルー15:3	ポリウロン酸誘導体E	A
実施例17	C.I. ピグメントイエロー74	ポリウロン酸誘導体H	A
実施例18	C.I. ピグメントイエロー74	ポリウロン酸誘導体I	A
実施例19	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体J	A
実施例20	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体K	A
実施例21	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体L	A
実施例22	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体M	A
実施例23	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体N	A
実施例24	C.I. ピグメントブラック7	ポリウロン酸誘導体O	A
比較例1	C.I. ピグメントブラック7	アクリル樹脂	NG
比較例2	C.I. ピグメントブラック7	プロック共感合体	B
比較例3	C.I. ピグメントブラック7	アクリル樹脂	NG
比較例4	C.I. ピグメントブラック7	プロック共感合体	NG